

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する
革新的技術の創出」
研究課題「革新的全固体型アルカリ燃料電池開発
のための高性能OH⁻イオン伝導膜の創生と
燃料電池システム設計基盤の構築」

研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成28年3月

研究代表者：山口 猛央
(国立大学法人東京工業大学・資源化学
研究所・教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

全固体型アルカリ燃料電池は多様な金属触媒を使えるため、液体燃料の直接変換、低コスト化が可能であるが、高 OH⁻ イオン伝導性・高耐久性を兼ね備えた電解質材料が存在しないことが最大の課題である。

本研究では、構造化された水との水素結合を介したプロトンホッピングによる OH⁻ 伝導機構を提唱し、**高速 OH⁻ イオン伝導材料の設計基盤**を構築するとともに、**高耐久性アニオン伝導材料の設計基盤**を構築し、両基盤に基づいた材料設計により、実際の電池への応用に適した**高性能・高耐久性アニオン伝導材料**を得ることに成功した。**高速 OH⁻ イオン伝導材料の設計基盤**については、東京工業大学の山口グループにおいて、アニオン伝導性ポリマーを多孔基材に充填した細孔フィリング膜では、膜中の水の状態制御により、水よりも OH⁻ が速く伝導していることを見出し、提案した伝導機構の発現を強く示唆した。また、ナノスケールの分子設計として、イオン官能基間距離の精密制御、および精密マイクロ相分離構造の構築と実証を行い、開発した材料では疎水ドメインに剛直かつ強い相互作用を有する部位を導入することで構造が安定化され、含水状態に関係なく、イオン官能基が密集したイオンチャネルが維持されることを示した。以上の検討結果をもとに、高アニオン伝導材料の構築には、イオンチャネル内でイオン官能基を密集させ、疎水ドメインに強い相互作用を導入することで構造を安定化させることが重要であることを示した。また、**高耐久性アニオン伝導材料の設計基盤**を構築するために、東京工業大学の山口グループにおいて、モデル低分子化合物を用いた実験により、アルカリ環境下でのアニオン伝導材料の分解機構を解明した。アニオン交換膜の塩基耐久性が低い要因は、従来、官能基の分解に由来すると考えられてきたが、モデル化合物を用いた分解機構の詳細解析の結果、主鎖に相当する箇所のエーテル結合の開裂が初めに起こり、それに伴いイオン官能基が即座に同時分解するという新規な分解機構を見出した。すなわち、イオン官能基だけでなく、ポリマー主鎖を含めた包括的な設計がアニオン伝導材料の高耐久性には必要であることを明らかにした。この知見に基づき、量子化学計算を用いてアルカリに対する化学的耐久性の高い分子構造を検証した。その結果、化合物の LUMO 軌道のエネルギーや形状と、アルカリ耐性の間に強い相関があることを見出した。以上の検討で得られた両基盤、すなわち**イオン伝導性に関する基盤および高耐久性に関する基盤**に基づいて、**高架橋型の芳香族系電解質材料を設計し**、多孔質基材へ充填した高架橋型細孔フィリング膜を開発した結果、高イオン伝導性・高塩基耐久性・高機械強度・高耐熱水性・高耐ラジカル性を有する**実用的なアニオン伝導電解質膜を得ることに成功した**。

さらに、**全固体型アルカリ燃料電池システムの設計基盤**を構築した。東京工業大学の山口グループでは、計算と実験の両面からのアプローチにより、アルカリ燃料電池特有の水移動特性を考慮した計算モデルを構築した。モデルに基づき、アノードにおけるフラッディングが性能低下の要因となっていたことから、電解質膜薄膜化により水移動特性を改善することで、高いセル性能を得た。さらに、アルカリ燃料電池の特性を活かして、白金使用量を大幅に低減した極低白金合金触媒を開発した。また、リタケのアニルクマーグループと共同で、耐久性に優れる無機材料として層状複水酸化物(LDH)のイオン伝導に関する基礎的検討を行うとともに、LDHを用いた有機無機複合基材を開発した。また、LDHを用いた全無機触媒層の基礎検討を行った。

すなわち本研究では、**高速 OH⁻ イオン伝導材料の設計基盤**と**高耐久性アニオン伝導材料の設計基盤**を構築し、両基盤に基づいた材料設計により実際の電池への応用に適した**高性能・高耐久性アニオン伝導材料**の開発に成功した。また、アルカリ燃料電池特有の水移動特性を考慮したモデルをもとに燃料電池システムの設計基盤を構築し、高性能な全固体型アルカリ燃料電池を開発するための指針を明らかにした。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. (該当成果: §4 成果発表 (1)原著論文 1, 10, (5)受賞 1, 2, 5 など)

全固体型アルカリ燃料電池用の電解質膜として、芳香族アニオン伝導性ポリマーを充填した細孔フィリング膜(芳香族 PF 膜)を開発した。従来、OH⁻イオンの伝導機構としては自由水の並進運動に伴うビークル機構が知られていたが、本研究で開発した芳香族 PF 膜では、膜中に自由水が存在せず構造水のみとなり、水よりも OH⁻が速く伝導していることを初めて見出した。

2. (該当成果: §4 成果発表 (1)原著論文 21, (5)受賞 4, 5 など)

高 OH⁻イオン伝導材料の設計指針を得るために、剛直なポリチオフェンを主鎖とし、アルキル鎖とアルキルアンモニウム鎖が交互にポリマーの側鎖に連結された交互側鎖型の準結晶性のアニオン交換ポリマーを設計した。設計した分子の評価から、イオンチャンネル内でイオン官能基を密集させ、疎水ドメインに強い相互作用を導入することで構造が安定化され、耐水性に優れた高速イオン伝導に適した構造が構築できることを示した。

3. (該当成果: §4 成果発表 (5)受賞 8 など)

高耐久性アニオン伝導材料の設計指針を得るために、モデル低分子化合物を用いてアルカリ環境下でのアニオン伝導材料の分解機構を解明した。従来提唱されてきた官能基の分解ではなく、主鎖の開裂が初めに起こり、それに伴いイオン官能基が即座に同時分解するという新規な分解機構を見出し、ポリマー主鎖を含めた包括的な設計が必要であることを明らかにした。また、得られた知見をもとに量子化学計算を行い、アルカリ耐性に優れた構造を提案した。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 高速 OH⁻イオン伝導材料の設計基盤と高耐久性アニオン伝導材料の設計基盤を構築し、両基盤に基づいて高架橋型の芳香族系電解質材料を設計し、多孔質基材へ充填した高架橋型細孔フィリング膜を開発した結果、実際の電池への応用に適した高性能・高耐久性アニオン伝導材料を得ることに成功した。

2. 全固体型アルカリ燃料電池システムの設計基盤として、計算と実験の両面からのアプローチにより、アルカリ燃料電池特有の水移動特性を考慮した計算モデルを構築した。モデルに基づき、電解質膜薄膜化により水移動特性を改善することで、性能低下の要因であったアノードにおけるフラッドイングが性能低下を解消し、高いセル性能を得た。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「東京工業大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山口 猛央	東京工業大学資源 化学研究所	教授	H22.10～H28.3
福島 孝典	同上	教授	H23.6～H28.3
田巻 孝敬	同上	講師	H22.10～H28.3
大橋 秀伯	同上	助教	H22.10～H28.3
福元 博基	同上	助教	H23.6～H24.3
庄子 良晃	同上	助教	H24.4～H28.3
石割 文崇	同上	助教	H25.7～H28.3
大柴 雄平	同上	助教	H22.10～H28.3
KAKADE BHALCHANDRA ANAND	同上	研究員	H23.4～H24.5
宮西 将史	同上	特任助教	H24.4～H28.3
GOPALAKRISHNANCHETTIAR SIVAKAMIAMMAL SAILAJA	同上	研究員	H24.1～H26.8
丁 香美	同上	D1～3	H23.8～H25.9
張 涵	同上	D1～3	H23.4～H25.9
長谷川 旭	同上	M2	H24.6～H25.3
KRISHNAN NAIR AKHIL	同上	研究員	H26.6～H27.6
井上 智晴	同上	M2	H26.4～H27.3
樋浦 純矢	同上	M2	H26.4～H27.3
山田 祐介	同上	M2	H26.4～H27.3
佐藤 嵩浩	同上	M1～2	H26.4～H28.3
松山 慶太朗	同上	M2	H26.10～H28.3
鈴木 悠人	同上	M2	H27.4～H28.3
大森 のり江	同上	研究補助員	H23.6～H28.3
鈴木 絹恵	同上	研究補助員	H22.10～H28.3

研究項目

- ・新規 OH⁻イオン伝導膜の開発
- ・全固体型アルカリ燃料電池の基礎基盤技術の構築

②「リタケカンパニーリミテド」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
G.M. Anilkumar	株式会社リタケカンパニー リミテド開発・技術本部 研究開発センター	研究員	H22.10～H28.3
横山真紀子	同上	研究員	H22.10～H24.3
渡邊慶樹	同上	研究員	H22.10～H28.3
伊藤雅章	同上	研究員	H22.10～H25.3
安藤泰典	同上	研究員	H22.10～H24.3

張沛霖	同上	研究員	H23.6～H27.8
宮嶋圭太	同上	グループリーダー	H24.4～H28.3
Suryamas Adi Bagus	同上	研究員	H25.4～H28.3
加藤薫子	同上	研究補助員	H25.4～H26.6
菊川結希子	同上	研究員	H26.1～H27.2
堀 健治郎	同上	研究補助員	H26.7～H28.3

研究項目

- ・アルカリ耐性多孔膜開発
- ・無機 OH⁻イオン伝導体の開発

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

なし

§ 3 研究実施内容及び成果

3. 1. 高速OH⁻イオン伝導材料の設計基盤の構築(東京工業大学 山口グループ)

全固体型アルカリ燃料電池の研究開発を促進させるためには、実用的な電解質膜が必須である。しかし、一般的に用いられているアニオン交換膜は、プロトン交換膜などと比較してイオン伝導度が低く、アルカリ環境下での化学的耐久性・耐熱性が低いことが課題として挙げられる。本研究ではまず、高速OH⁻イオン伝導材料の設計指針を得るために、構造水中のプロトンホッピングによるOH⁻イオン伝導機構の検証を行い、さらに、新規伝導機構に基づく高速イオン伝導材料を得るために、分子設計によるイオン伝導の基礎的探究を行った。

3. 1. 1. 構造水中のプロトンホッピングによるOH⁻イオン伝導機構の検証

本研究では、従来の水分子の並進運動に伴ったビークル機構によるOH⁻イオン伝導ではなく、構造化(固定化)された水分子の回転運動によるプロトンホッピング又は電子移動により、結果としてOH⁻イオンが伝導する機構を提案した。プロトンホッピングによる伝導機構は、水中でプロトンとOH⁻イオンの伝導が他のイオンの伝導と比較して顕著に速い理由として提唱されているが、人工のOH⁻イオン伝導材料では未だ実現されていない。

プロトン交換膜に関する研究から、プロトンホッピングによる伝導を実現するためには、膜中のイオン官能基が高密度に集積した構造を形成することが重要であることが示されている。そこで、直鎖状芳香族アニオン伝導性ポリマーを機械的強度の高い多孔基材の微細孔中に均一に充填したアニオン伝導性細孔フィリング膜を開発した。細孔フィリング技術により、数十～数百 nmの細孔内部で高分子中の水の状態を制御することで過度の膨潤を抑制し、イオン官能基の高密度化を図った。

芳香族アニオン伝導性ポリマーを充填した芳香族細孔フィリング膜(芳香族PF膜、図1-1)は、クロロメチル(CM)基と4級アンモニウム(QA)基の比が異なる2つのポリマー(CM:QA= 15:75 (1), 36:54 (2))を用い、ポリマー充填法により作製した。また、同様のポリマーを用いたキャスト膜との比較を行った。CM基は*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexane(または1,4-butane)diamineにより架橋および4級アンモニウム化した。

芳香族PF膜とキャスト膜の水の状態を低温示差走査熱量測定(DSC)により分析した結果を図1-2に示す。なお、図1-2でCはキャスト膜、PFは細孔フィリング膜を表し、数字はポリマー番号(②)に示したCM:QA比)に対応している。キャスト膜では自由水の融解ピークが得られたのに対して、芳香族PF膜では自由水のピークは観測されなかった。これは、細孔フィリング膜では膜中に存在する全ての水を、アニオン交換基に強く束縛された構造水の状態のみに制御できたことを示している。

水の状態制御が電解質膜特性へ与える効果をさらに検証するために、各膜の燃料透過性を測定した結果を図1-3に示す。燃料としてはメタノールおよびアンモニア水を用いた。水の状

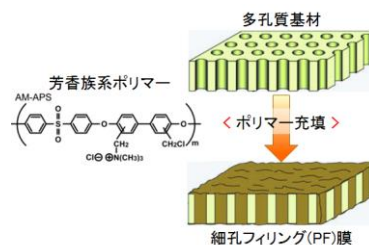


図1-1 直鎖状芳香族系ポリマーを用いたアニオン伝導性細孔フィリング膜

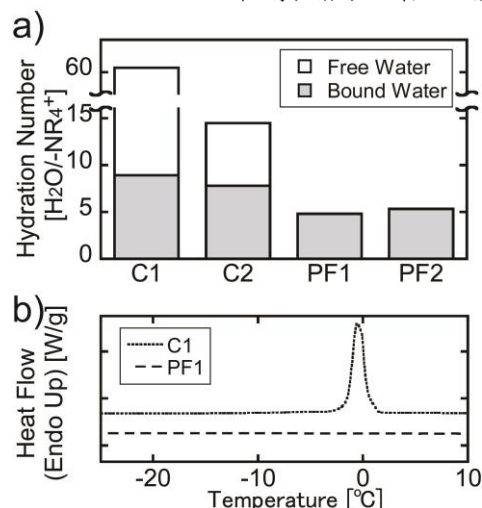


図1-2 芳香族PF膜とキャスト膜の低温DSC測定結果 a)水和量、b) 示差走査熱量曲線

態を構造水のみで制御した芳香族PF膜では、自由水を含むキャスト膜と比較して燃料の透過性が大幅に抑制された。これは細孔フィリングにより、燃料透過に必要な自由水が膜中から排除されているためである。また、 $H_2^{18}O$ を用いて水の透過係数を測定したところ、芳香族PFはキャスト膜と比較して低い値を取り、キャスト膜に対する芳香族PFの水透過性の抑制割合は、メタノール透過性と同程度であることが分かった。

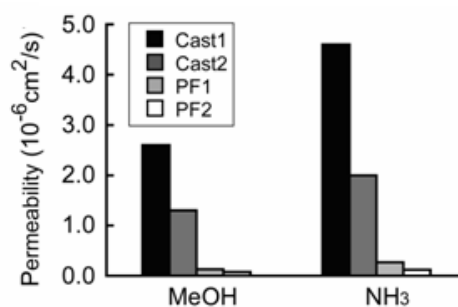


図1-3 芳香族PF膜とキャスト膜の燃料透過性

一方で、芳香族PF膜1は、自由水を含まないにもかかわらず、60°Cにおいて6.8 mS/cmのイオン伝導性を示した。各膜のイオン伝導性をメタノール透過性で割った値を物質透過選択性とし、比較のためにキャスト膜C1の物質選択透過性で規格化した値は、芳香族PF1で4.7、PF2で5.6であった。以上の結果は、構造水のみを含む芳香族PF膜では、燃料および水の透過は抑制されるが、OH⁻の伝導性は比較的保持されたことを表している。

そこで、構造水のみを含む芳香族PFのイオン伝導機構について検証するため、PFG-NMR測定により水の自己拡散係数(D_{H_2O})を測定し、イオン拡散係数(D_{ion})との比較を行った。ここで、イオン拡散係数は、イオン伝導度からネルンストアインシュタイン式により計算した。結果を表1-1に示す。キャスト膜ではアニオン種に依らず D_{H_2O} が D_{ion} より高い値であったのに対して、芳香族PF膜では D_{OH^-} が D_{H_2O} より約3倍高い値となった。これは、芳香族PF膜では水よりもOH⁻が速く伝導していることを示しており、水の拡散が強く抑制されているにもかかわらず、構造化された水との水素結合を介したホッピング機構によりOH⁻が伝導することが強く示唆された。

表1-1 芳香族PF膜とキャスト膜の水の自己拡散係数(D_{H_2O})とイオンの拡散係数(D_{ion})

イオン種	キャスト膜		芳香族PF膜	
	D_{ion}	D_{H_2O}	D_{ion}	D_{H_2O}
OH ⁻	14	17	1.4	0.47
Cl ⁻	3.8	15	0.68	0.97
HCO ₃ ⁻	3.3	9.2	0.66	0.65

3. 1. 2. 高速OH⁻イオン伝導材料の実現へ向けた分子設計による基礎的探求

従来研究では、エンジニアリングプラスチック系のポリマー骨格に4級アンモニウムイオンをランダムに導入したアニオン交換膜が報告されているが、明確なイオン伝導チャンネルが形成されておらず、膜中のOH⁻イオンの伝導に関する知見はほとんどない。したがって、高速イオン伝導材料の設計指針は全く得られていない。本研究では3. 1. 1. の検証から、高速イオン伝導を達成するにはイオン官能基を高密度に集積させる必要があることを明らかにしているが、通常の電解質膜では官能基密度の増加に伴い膜が大きく膨潤し、結果として実質的なイオン官能基密度の向上が困難である。すなわち、耐膨潤性に優れ、低含水率で高速イオン伝導を達成するための分子設計指針を構築することが必要である。

本研究では、イオン伝導チャンネルが分子レベルで精密に制御された電解質膜を設計し、高速イオン伝導を得るための指針を探求した。まず、高分子一本鎖への相分離構造の作り込みにより一次元イオンチャンネルを構築し、チャンネル内の官能基周辺の構造を制御することでその伝導特性を調べた。具体的には、ポリビニルピリジニウムを主鎖とし、テトラエチレングリコール(TEG)部位による親水性ユニット及び、アルキル鎖の疎水性ユニットをグラフトしたポリマー(図1-4)を合成した。このポリマーは、親水ユニットと疎水ユニットにより、ポリマー鎖単位で相分離構造を形成し、連なった親水性ユニットが、良好なOH⁻伝導チャンネルとして機能すると期待された。実際にGI-SAXSの結果からこのようなイオンチャンネルを有するラメラ型の構造が自発的に形成されることが示された。次に、官能基周辺の構造が伝導特性に与える影響について調べるために同様のチャンネル構造を有するP2-P4を設計した(図1-5)。分子構造が異なるポリ

マー間で比較すると、官能基の種類を変えても顕著な伝導度の変化は観察されなかった。一方で、官能基の周辺に剛直なベンゼン環を有するものと比較して、官能基が柔軟なTEG鎖に直接隣接したポリマーが高いアニオン伝導性を示した(図1-6)。また、活性化エネルギーも、同様の傾向を示した。以上の結果から、高アニオン伝導性にはイオン官能基周辺の構造自由度が重要であることが示された。

次に、この知見をベースとして、イオン官能基をアルキル鎖末端に導入して運動性を高め、高密度にイオン官能基が集積されたイオンチャネルを含水状態で安定化させることを考え、分子設計を行った。図X1-7示すように、剛直なポリチオフェンを主鎖とし、アルキル鎖とアルキルアンモニウム鎖が交互にポリマーの側鎖に連結された交互側鎖型の準結晶性のアニオン交換ポリマーを設計した。このポリマーは、主鎖の π - π 相互作用、及び交互に連結されたアルキル鎖同士のパッキングにより疎水ドメインを形成する。一方で、疎水ドメイン同士の間には、アルキルアンモニウム鎖が極めて密集したイオンチャネルを有するバイレーヤラメラ構造を構築することをX線回折の結果から確かめた。さらに、実際に膜が含水した条件で構造を解析すると、含水により、イオンチャネル内部に水が浸透しラメラ間隔が広がっていくが、ラメラ構造全体は水中でも保たれていることがわかった。このように、イオン官能基を柔軟性の高いアルキル鎖の末端に連結させることで、イオンチャネルでは局所的に構造自由度が高く、高速イオン伝導が可能となる。一方で、疎水ドメインでは、主鎖の π - π 相互作用、及び交互に連結されたアルキル鎖同士のパッキングにより準結晶性としての性質を付与することで含水率が低く抑えられ、高密度にイオン官能基が集積したイオンチャネル構造が含水状態に関係なく維持されている。その結果、低い含水率でも高いアニオン伝導度が達成され、低湿度における伝導度の低下が抑制された。

これらの知見から、イオン官能基を高密度に集積させ、疎水ドメインに剛直で強い構造を導入し構造を安定化させることで、耐膨潤性とイオン伝導特性に優れた材料が得られることがわかった。

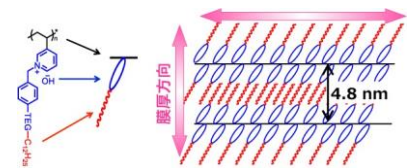


図1-4 高分子一本鎖へ相分離構造を作り込んだポリマーが形成するラメラ構造

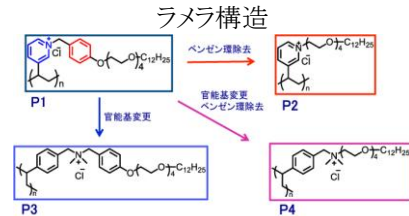


図1-5 ポリマーの分子構造

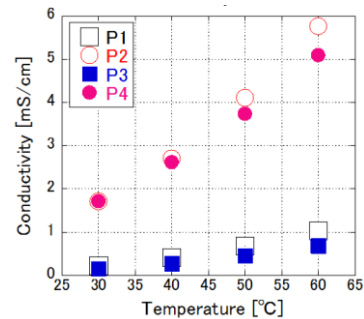


図1-6 RH80%におけるポリマーのCl⁻伝導度の温度依存性

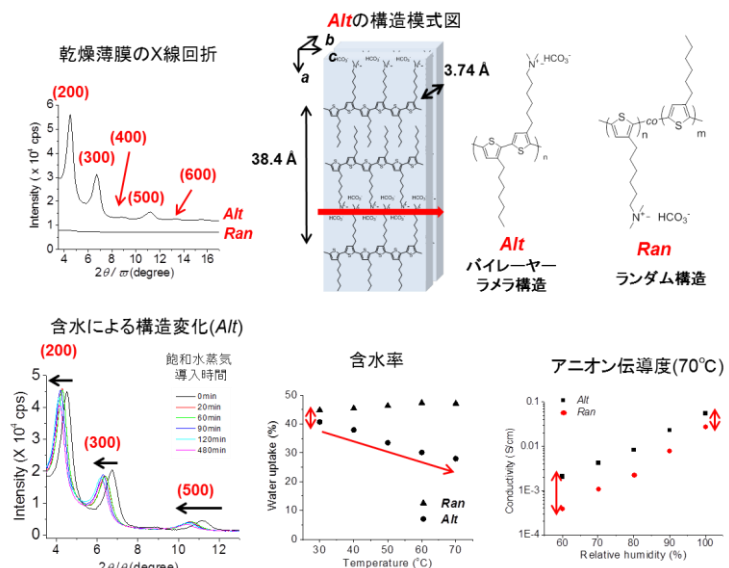


図1-7 準結晶性電解質膜による構造及び伝導特性解析

その結果、低い含水率でも高いアニオン伝導度が達成され、低湿度における伝導度の低下が抑制された。

これらの知見から、イオン官能基を高密度に集積させ、疎水ドメインに剛直で強い構造を導入し構造を安定化させることで、耐膨潤性とイオン伝導特性に優れた材料が得られることがわかった。

3. 2. 高耐久性アニオン伝導材料の設計基盤の構築(東京工業大学 山口グループ)

一般に、アニオン交換膜に使われる4級アンモニウム基は水やOH⁻イオンの攻撃により分解することが知られている。このため、高温下で長期間安定な固体OH⁻イオン伝導体無く、全固体型アルカリ燃料電池の致命的な欠点となっている。本研究では、3. 1. 1. で開発した細孔フィリング膜の耐久性評価、およびモデル低分子化合物を用いた実験および量子化学計算を行い、アルカリ環境下でのアニオン伝導性材料の分解機構を解明するとともに、高耐久性イオン伝導材料を得るための分子設計指針を獲得した。

さらに、3. 1. および本章で得られた設計指針をもとに、高耐久性・高イオン伝導性材料を開発した。

3. 2. 1. 直鎖状ポリマーを用いた細孔フィリング電解質膜の耐久性評価

高耐久性アニオン伝導材料の設計基盤の構築へ向けて、はじめに3. 1. 1. で開発した直鎖状芳香族アニオン伝導性ポリマーを充填した細孔フィリング膜(芳香族PF膜)の耐久性を評価した。また、脂肪族アニオン伝導性ポリマーを多孔基材の細孔表面へプラズマグラフト重合した脂肪族細孔フィリング膜(脂肪族PF膜)についても検討を行った。脂肪族PF膜は、モノマーとしてVinylbenzyl trimethylammonium (VBTAC)を用い、プラズマ照射により多孔基材の細孔表面に重合開始点を発生させるプラズマグラフト重合により作製した。従来、イオン性官能基を有するポリマーをプラズマグラフト重合により多孔基材へ固定化することは困難であったが、モノマー溶液にドデシル硫酸ナトリウムを加えることでVBTACをグラフト重合した。また、poly(VBTAC)をポリマー充填法により固定化した細孔フィリング膜との比較を行った。

芳香族PF膜およびキャスト膜の耐水熱性を評価するために、電解質膜を100℃の熱水に含浸し、イオン交換容量(IEC)および重量変化を測定した。結果を図2-1に示す。キャスト膜では熱水への含浸時間の増加に伴い、IECが著しく減少したが、芳香族PF膜ではIECの初期減少が抑制された。これは、運動性の低い構造水のみを含む芳香族PF膜では、アニオン交換膜のイオ

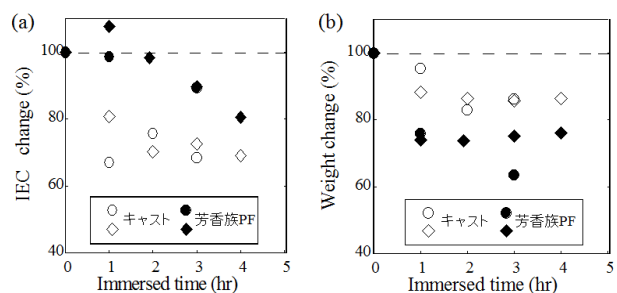


図2-1 芳香族PF膜とキャスト膜を100℃の熱水へ含浸させた際の(a) IEC変化、(b) 重量変化

ン交換基である4級アンモニウム

基へ求核置換反応を起こすOH⁻のモビリティが低く、イオン交換基の分解が抑制されたためと考えられる。しかし、芳香族PF膜でも3時間前後からIECが減少した。芳香族PFでは熱水への含浸に伴い重量が減少していることから、ポリマーが膜から抜け出ており、3時間前後のIECが減少している領域では、耐水熱性評価前後と比較して水の状態が異なる可能性がある。

そこで、さらなる膜性能の向上を図るために、モビリティの高い電解質リニアポリマーを、多孔基材の表面へプラズマグラフト重合により化学的に固定化する脂肪族PF膜を開発した。プラズマ細孔フィリング膜では、膜基材外表面のポリマーの影響もあり、細孔中ポリマーのみの水の状態の評価は困難であったが、芳香族PF膜と同様に脂肪族PFでもメタノールおよび水の透過性が抑制された。

IECが異なる脂肪族PF膜について、イオン伝導性を評価した結果を図2-2に示す。イオン伝導性は、IECの増加に伴い増加した。また、従来のポリマー充填法を用いた芳香族PFと比較して高いアニオン伝導性を示した。

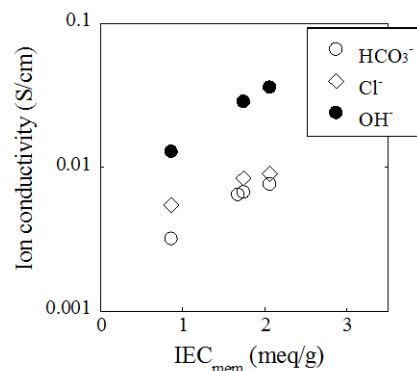


図2-2 脂肪族PF膜のイオン伝導性

次に、脂肪酸PF膜の100℃における耐水熱性を評価したところ、100時間にわたりIECの時間変化はほぼ観察されなかった。また、高温、高アルカリの条件での耐久性を評価するため、80℃、4 MのKOH溶液へ膜を浸し、IECおよび重量変化を測定した。ここでは、poly(VBTAC)をプラズマグラフト重合により化学的に固定した脂肪酸PF(グラフト)と比較するため、ポリマー充填法により固定化した脂肪酸PF(充填)についても測定を行った。結果を図2-3に示す。脂肪酸PF(充填)は含浸時間の増加に伴い、IECおよび重量が減少したが、脂肪酸PF(グラフト)では、IEC、重量ともに変化がほぼなく、高温、高アルカリの条件においても200時間以上安定であることが示された。

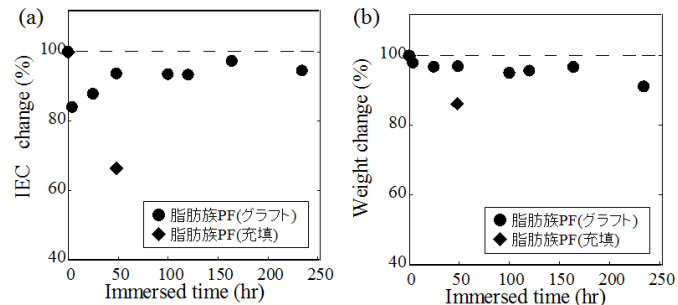


図2-3 プラズマグラフト重合およびポリマー充填法により作製した脂肪酸PF膜を80℃、4 MのKOH溶液へ含浸させた際の (a)IEC変化、(b)重量変化

以上の結果から、細孔フィリングにより水の状態を制御することで、電解質膜の耐久性が向上することが示されたが、さらに抜本的な耐久性向上を図るため、3. 2. 2. では分解機構について、分子レベルで検証を行った。

3. 2. 2. 高耐久性電解質材料の設計指針獲得へ向けた分解機構の解明

アニオン交換膜の塩基耐久性が低い要因は、従来、官能基の分解に由来すると考えられており、高耐久性材料の開発は、耐久性官能基の探求に焦点が当てられてきた。しかし、近年の研究では、ポリエーテルスルホンなどの一般的な芳香族系アニオン交換膜を塩基へ浸漬すると著しい機械強度の劣化が観察され、主鎖の分解が進行している可能性が示唆されている。すなわち、単純に官能基の耐久性のみを考慮した電解質材料の設計では不十分と考えられる。

本研究では、1)モデル低分子を用いて詳細な反応メカニズムを議論し、有機化学的な見地から設計指針を探るとともに、2)量子化学計算を用いてモデル低分子化合物、ポリマー化合物の電子状態の解析を行い、耐久性が高い構造のスクリーニングを行った。実験および計算による検討結果を合わせて、高耐久性電解質材料の設計指針を得た。

1) モデル化合物を用いた分解機構の詳細解析

一般的な芳香族系電解質膜であるポリエーテルスルホン系アニオン交換膜のモデル化合物として、図2-4の化合物を設計した。最も単純な構造のM1に加え、イオン官能基と主鎖相当部の間にスペーサーを導入した化合物や、官能基、主鎖に相当する部分の構造を変えた化合物についても解析を行った。その結果、全てのモデル化合物において、イオン官能基のみが分解した分解物は全く観察されず、エーテル結合の開裂に由来する化合物のみが分解物として得られた。詳細な解析の結果、初

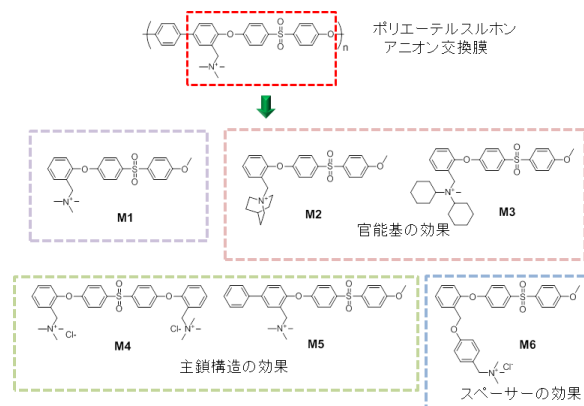
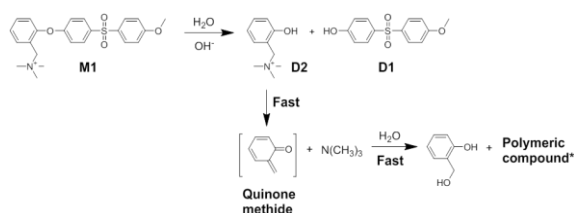


図2-4 アルカリ分解機構解析に用いたモデル化合物

次は、図2-5に示すように、モデル化合物M1の分解機構を解析した。M1の分解機構は、エーテル結合の開裂に由来する化合物のみが分解物として得られた。詳細な解析の結果、初

めに主鎖部分に相当するエーテル結合の開裂が引き起こり、それによって得られた化合物が不安定であるために、エーテル結合の開裂が引き金となって即座にイオン官能基が同時分解するという、従来提唱されてきた分解機構とは全く異なる結果が得られた(Scheme 2-1)。これは、



Scheme 2-1 モデル化合物のアルカリ分解機構

膜の機械強度とイオン官能基容量が共に低下するという電解質膜で観察された実験事実とも合致する。この分解機構に基づけば、耐久性官能基を開発してもそれを無作為に連結させるだけでは、電解質膜の塩基耐性は全く向上せず、主鎖、アニオン交換基を含めた包括的な設計が必要であるのが明らかである。実際、官能基単体ではアルカリに対する安定性が比較的高いと報告されているベンジルキヌクリジニウム、ベンジルジプロピルメチルアンモニウムを連結したM2、M3ではM1と同様の分解が観察された。さらに、M1のスルホンをケトンやフッ素に変えたモデル化合物で同様の分解試験を行った所、上述のエーテル結合の解裂を介した分解や置換反応によりフッ素がOHに直接変換する挙動が見られた。一般的な芳香族系アニオン交換膜は芳香族求核置換反応を基盤とした重合によって得られており、このような重合では、必ず主鎖部位にケトン、スルホン、フッ素などの電子吸引性部位とエーテル結合を有している。このため、上述のエーテル結合の開裂を避けることは困難である。

以上の結果より、エーテル結合と電子求引性部位を含む通常のアニオン交換膜で高耐久性アニオン伝導材料を創出することは困難で、主鎖とアニオン交換基を含めた詳細な電子状態の解析を行い、分子設計を行う必要性が確認された。

2) 量子化学計算を用いた分子構造の解析

アニオン伝導材料のアルカリ雰囲気下における分解はOH⁻アニオンが形式的にアニオン伝導材料に電子を与えることによって、媒介される。このため、分解候補物の化合物が電子を受け取った状態の安定性がアルカリ下での分解速度と大きく関係すると予想される。量子化学計算においてLUMOは、化合物がその空軌道に電子を受け取った際の最低エネルギーの状態である。このことから、アルカリ環境下での化合物の分解とLUMOの値には大きな相関があると考えられる。そこで、ベンジル型のアニオン交換基に関して

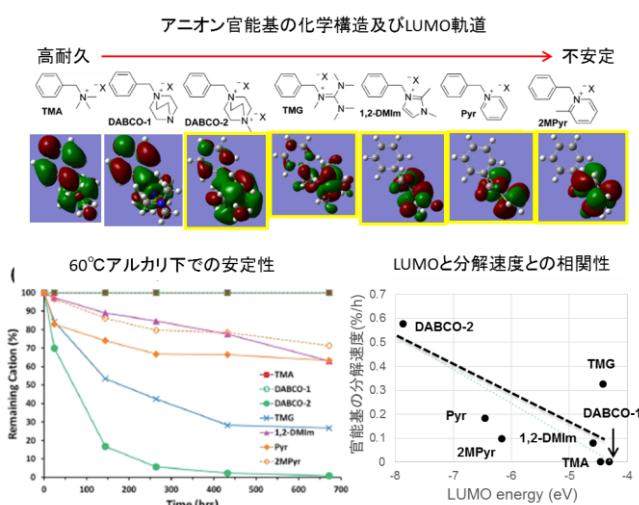


図 2-5 量子化学計算による化合物のLUMOとアルカリ耐性の相関性

LUMOの計算を行った。その結果、LUMOの値が低い(絶対値が大きい)ほど、分解速度が速いことが示された(図2-5)。LUMOの値が低いと、OH⁻から電子を受け取りやすく、分解が起こりやすいと解釈できる。この結果からLUMOの値を高く保つことが耐久性電解質材料の設計には必要である。特に、電子吸引性部位を連結させると化合物のLUMOが低下する傾向があり、この結果はモデル化合物を用いて行った有機化学的な解析結果とも整合する。次に、LUMOの軌道の状態を見ると、分解速度が速い化合物では官能基にLUMOの軌道が局在化していることが示された。一方で、分解が遅い化合物ではLUMOの軌道がベンゼン環を含む分子全体に広がっていた。局在化した軌道はOH⁻に攻撃されるため、化合物の分解へとつながる。

さらに、モデル化合物M1やPES、PEEKなどのアニオン伝導ポリマーのLUMOの形状を観察したところ、エーテル結合部位に軌道の節が存在し、ここがOH⁻の攻撃の起点となる可能性が示唆された。

以上の結果から、化学耐久性を向上させるためには、電子吸引性の部位を含まないLUMOの値が高い構造で、分解の起点となるエーテル結合を有さず、電子密度が局在化しない対称性の高い構造が有効であるという設計指針が得られた。

3. 2. 3. 高耐久性・高イオン伝導性材料を有する高架橋型細孔フィリング電解質膜の開発

3. 1. で構築したイオン伝導性に関する設計基盤、および3. 2. で構築した高耐久性に関する設計基盤に基づき、高架橋型アニオン電解質材料(TDAMPB)を設計し、多孔質基材へ充填した高架橋型細孔フィリング膜を開発した(図2-6)。TDAMPBはベンゼン環とイオン官能基だけを有し、

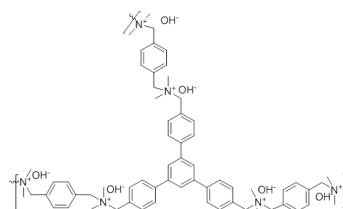


図 2-6 高架橋型アニオン電解質材料(TDAMPB)の構造式

分解の要因となりうる電子吸引性部位やエーテル結合を有しないシンプルな芳香族骨格であり、比較的簡便に合成できる。また、分子全体が対称の構造で電子状態が局在化しにくい。さらに、この分子は分子内1ユニットに対し、3つの架橋点、イオン官能基を同時に有する高架橋かつ高イオン官能基容量(IEC=4.04)型の電解質材料となっている。高架橋により耐久性をさらに向上させることが可能である。また、高官能基容量を有し、剛直な骨格を高架橋させることで膨潤が抑制され、高密度にイオン官能基が集積された構造を構築し高速イオン伝導が可能となる。この電解質膜を細孔フィリング膜中に充填させることで、耐水性、燃料透過性、耐久性などの特性をさらに向上させた。

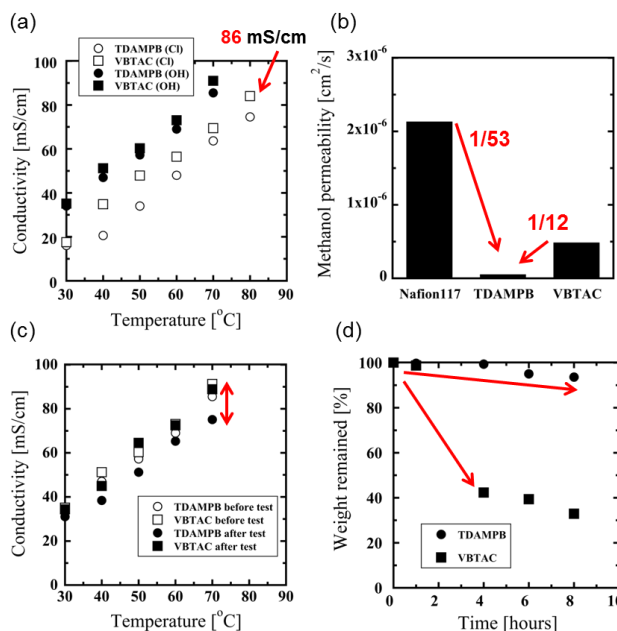


図 2-7 高架橋型細孔フィリング膜の(a) Cl⁻及び OH⁻伝導性、(b)メタノール透過性、(c)1 M NaOH 溶液 (80°C, 30 日間)浸漬前後の OH⁻伝導性変化、(d)フェントン試験前後の膜の重量変化

得られた電解質膜は、図2-7に示すように、86 mS/cm (80°C、飽和水蒸気下)と高いOH⁻伝導性を有し、80°Cの1M NaOH 溶液へ1か月間浸漬した後も伝導度の減少は小さかった。すなわち、イオン伝導特性、塩基耐久性の観点から良好な特性が得られた。また、細孔フィリング膜に充填させることで高い機械強度を有しており、100°Cの沸騰水へ浸漬させても安定であったことから、高い耐熱性、耐水性を有していることも示された。さらに、芳香族主鎖の剛直かつ高架橋な構造を反映して、脂肪族主鎖のpoly(VBTAC)を充填した細孔フィリング膜と比較しても液体燃料の透過が1/12と抑制され、フェントン試験に対しても高い耐久性(ラジカル耐性)を示した。以上の結果、イオン伝導性に関する基盤および高耐久性に関する基盤に基づいた材料設計により、実際の電池への応用に適した実用性の高い電解質材料を得ることに成功した。

3. 3. 全固体型アルカリ燃料電池の基盤構築(東京工業大学 山口グループ)

固体電解質膜を用いた全固体型アルカリ燃料電池の研究開発はまだ初期段階にあり、電極内や電解質膜中のイオン伝導を補助する目的で、燃料へKOHが添加された系での検討が大半を占めている。KOHの強アルカリ性や、空気中の二酸化炭素との反応による炭酸塩の析出は、実用化へ向けて大きな障害となることが容易に想像される。また、アルカリ燃料電池では、プロトン型の固体高分子形燃料電池(PEFC)からシステムが変更されるので、単セルだけを考えても、アルカリ燃料電池の特性に応じた燃料電池全体のシステム設計基盤を構築することが必要である。PEFCの開発時には、多大な人・時間をかけて、試行錯誤により触媒や触媒層構造が最適化されたが、この無駄を無くす必要がある。すなわち、性能競争でなく、現象面から解析し、設計する思想が重要である。

そこで、全固体型アルカリ燃料電池システムの設計基盤を構築することを目的として、研究を行った。まずKOHを添加しないKOHフリーの条件下で良好な性能を発現する全固体型アルカリ燃料電池を開発した。そのうえで、計算と実験の両面からのアプローチにより、アルカリ燃料電池特有の水移動特性を考慮した計算モデルを構築した。また、モデルに基づき、電解質膜薄膜化により水移動特性を改善することで、高いセル性能を得た。さらに、アルカリ燃料電池の特性を活かして、白金使用量を大幅に低減した極低白金合金触媒を開発するとともに、アルカリ環境下での触媒の耐久性に関して、検討を行った。

3. 3. 1. 細孔フィリング膜を用いた全固体型アルカリ燃料電池の作製

KOHフリーの全固体型アルカリ燃料電池として、細孔フィリング膜を電解質膜に用い、アニオン伝導性ポリマーを導入した電極と熱圧着することで膜電極接合体(MEA)を作製し、発電試験により評価した。細孔フィリング膜は、4級アンモニウム基を有する[3-(Methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride (MAPTAC)と、疎水性のスチレンを架橋充填重合することにより作製し、MAPTACとスチレンの共重合比により、イオン交換容量(IEC)を制御した。電極触媒層は、触媒に白金担持カーボン(Pt/C)を用い、Poly(vinylbenzyl chloride) (PVBC)を *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexanediamineで架橋および4級アンモニウム化することでアイオノマーとした。発電試験は、アノードに水素、カソードに酸素をそれぞれ加湿して供給した。アルカリ燃料電池では、液体燃料を利用できることが利点の一つであるが、本研究では性能解析が容易であり、燃料電池システム設計基盤の構築に適していることから水素を用いた。

電極触媒層中のPt/CとPVBCの導入比を変化させて発電性能を評価し、KOHフリーでも良好な発電特性が得られるMEA作製条件を見出した。MAPTACとスチレンの共重合比を変化させるこ

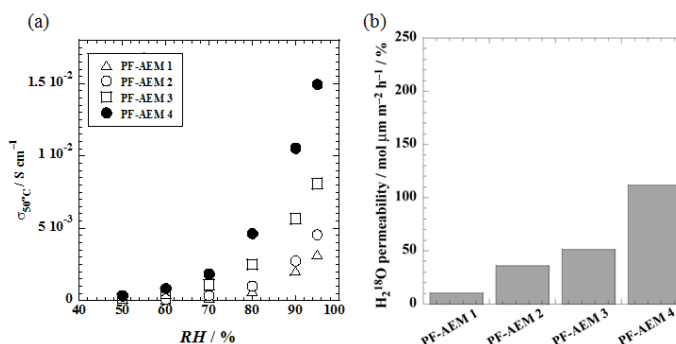


図3-1 MAPTACとスチレンの共重合比を変化させて作製した細孔フィリング膜(PF-AEM)の(a) 50°Cにおけるアニオン伝導度の湿度依存性、および(b) 25°Cにおける水透過性

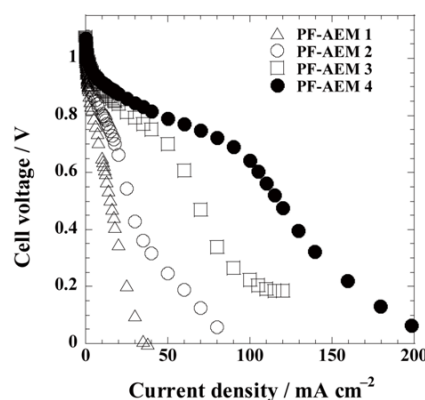


図3-2 PF-AEM1~4を用いたMEAの発電特性 (50°C、水素、酸素各100 ml/min、95%RH)

とで、IECが0.36、1.2、2.3、3.4 mmol g⁻¹と異なる4枚の細孔フィリング膜を作製した(以下、IECが低い方からPF-AEM1~4と表記する)。各膜のアニオン伝導度の湿度依存性、およびH₂¹⁸Oを用いて測定した水の透過性を図3-1に示す。膜の親水性(IEC)が上がるほど、アニオン伝導度、水の透過性ともに増加した。

PF-AEM1~4を用いてMEAを作製し、発電試験を行った結果を図3-2に示す。膜の特性により電池性能が大きく異なり、親水的で、アニオン伝導度および水透過性の高いPF-AEM4で最も高い性能が得られた。電解質膜特性が電池性能へ与える影響について解析するために、発電試験時の水移動特性評価を評価した。結果は次節の3.3.2.で示す。

3.3.2. 全固体型アルカリ燃料電池の水移動特性の解析

PEFCでは水管理に関する研究が数多くなされてきたが、PEFCとはシステムが異なるアルカリ燃料電池では、特性に合わせた水管理が必要となる。PEFCとアルカリ燃料電池の水移動に関する相違点を以下に挙げる。PEFCではカソードで水が生成するのにに対し、アルカリ燃料電池ではカソードで水が消費され、アノードで水が生成する。また、移動するイオンの電荷の正負が異なることから、発電に伴い流れるイオンに随伴する電気浸透水の向きが逆転し、これらに伴い、拡散水の向きも逆転すると考えられる(図3-3)。このように、アルカリ燃料電池ではプロトン型のPEFCとは水の移動挙動が全く異なることから、燃料電池作動条件下での水のマスバランスを測定し、水の移動挙動を解析した。

MEA発電時における水移動特性は、図3-4に概略図を示す装置により評価した。水移動量を評価した結果を図3-5に示す。図3-5では、カソードからアノードへの水移動、すなわちPEFCにおける拡散水の水移動方向を正とした。疎水的なPF-AEM1を用いたMEAでは、水移動量が正で、カソードからアノードへの水移動が観察されたが、それ以外の膜では水移動量が負であり、PEFCとは逆にアノードからカソードへ水が移動していることが示された。また、アノードからカソードへの水移動量は膜の親水性(IEC)が高まるにつれて増加した。これは、水拡散性が低いPF-AEM1では電気浸透水の影響が支配的であるが、PF-AEM1より親水的で、水透過性の高いPF-AEM2~4では水の拡散の影響が支配的になったためと考えられる。

次に、水移動特性と電解質膜特性を考慮した全固体型アルカリ燃料電池の計算モデルを構築した。モデルでは、実測した水移動特性をもとに、アノード、カソードの湿度を計算し、図3-1(a)のイオン伝導度の湿度依存性をもとに、膜抵抗に由来するIR損を計算した。また、発電特性から求めた酸素還元反応の活性化過電圧を考慮した。

図3-6にPF-AEM1~4を用いたMEAの発電特性の実験値(3.3.1.の図3-2と同データ)と、

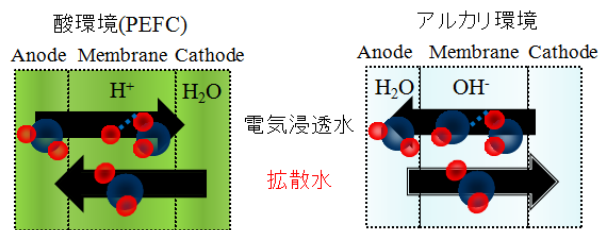


図3-3 PEFCとアルカリ燃料電池の水移動特性の違い

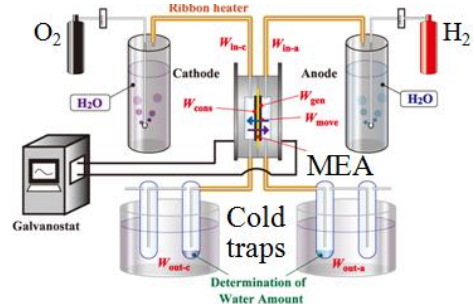


図3-4 MEA 発電時における水移動測定装置

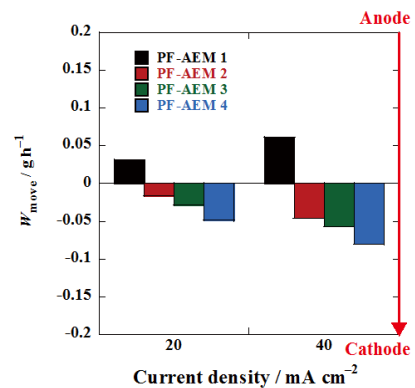


図3-5 PF-AEM1~4を用いたMEAの発電時における水移動量

モデル計算との比較を示す。点線で示すモデル計算値は、低電流密度領域では実験値と一致したが、電流密度の増加に伴い、実験値から乖離する傾向がみられた。モデル計算の結果、電流密度や膜の水移動特性に応じて、アノードにおける湿度が100%を超える領域が生じていることが示された。湿度が100%を超えると、フラッディング(液体水の生成によるガス流路の閉塞)により、性能が低下する可能性がある。そこで、モデル計算から各膜で湿度が110%を超える電流密度(図3-7の緑三角)を求めたところ、モデル計算と実験値が乖離し始める電流密度領域とほぼ一致した。以上の結果より、水素を燃料に用いた全固体型アルカリ燃料電池では、アノードの湿度が閾値を超えることで、フラッディングによる性能低下が起きることが示唆された。

そこで、アノードのフラッディングを抑制すれば更なる性能向上が可能であると考え、セル入口の湿度を制御して発電試験を行った。結果を図3-7に示す。モデル計算をもとに、電流密度に応じてアノード湿度が閾値を超えないように入力湿度を制御したところ、高電流密度領域においても性能低下がみられず、電池性能が向上した。この結果は、図3-6における性能低下の要因が、モデル計算で示唆されたように、アノードにおけるフラッディングであることを裏付けている。

3.3.3. 電解質膜薄膜化による全固体型アルカリ燃料電池の性能向上

全固体型アルカリ燃料電池の水移動特性の解析(前節3.3.2.)より、アノードにおけるフラッディングがアルカリ燃料電池の性能低下の要因であることが示された。アノードのフラッディングを解消する方法として、アニオン交換膜の薄膜化により膜を透過する水の量を増加させ、アノードで発電反応により生じる生成水をカソードへ移動させることが考えられる。そこで、電解質膜であるアニオン交換膜の薄膜化を行い、電池性能へ与える影響を評価した。

膜厚が5 μm 、25 μm の多孔質基材に poly(VBTAC) (3.2.1. 参照)を架橋充填重合す

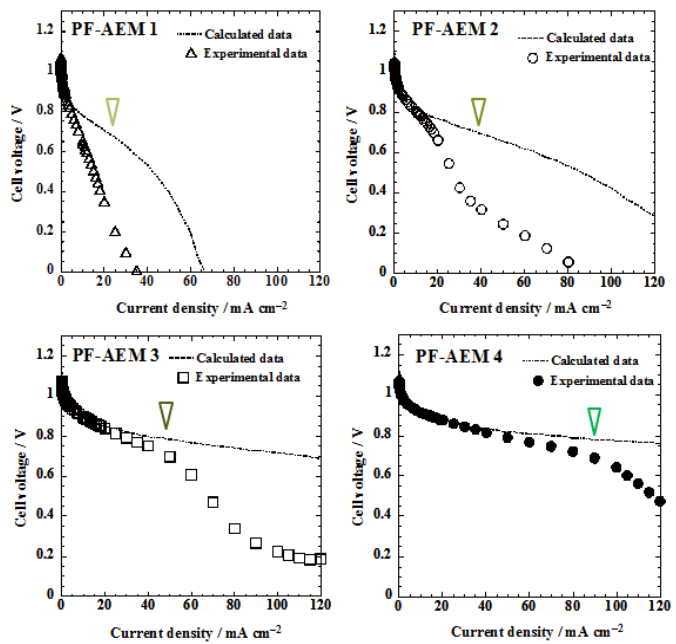


図3-6 PF-AEM1～4を用いたMEAの発電特性の実験値とモデル計算との比較

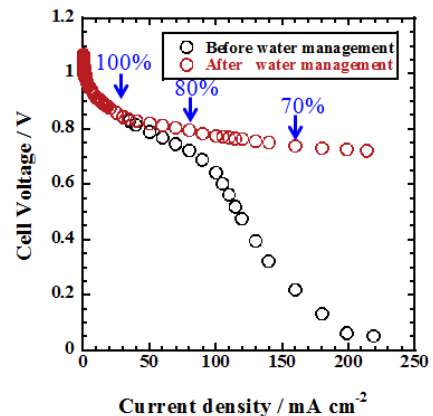


図3-7 PF-AEM4を用いたMEAの入口湿度を制御した際の発電性能(青字は入口湿度を表す)

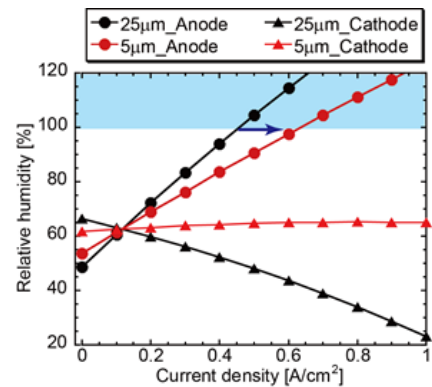


図3-8 電流印加時におけるセル出口の湿度変化(モデル計算結果)

ることで、膜厚の異なる2種類の細孔フィリング膜を作成した。水透過性を評価したところ、薄膜化により、水の透過性が増加した。得られた水透過性のデータと、3.3.2. で作成した計算モデルを用いて電流印加時におけるセル出口湿度を計算した結果を図3-8に示す。薄膜化により、フラッディング領域に入る電流密度が高電流密度側にシフトすることが分かり、3.3.2. のような入口ガスの湿度調整等の外部制御をしなくても、発電性能の向上が可能であることが示唆された。

そこで、作成した2種類の細孔フィリング膜を用いてMEAを作成し、発電性能を評価した結果を図3-9に示す。5 μm の細孔フィリング膜を用いた場合、大幅に電池性能が向上した。

すなわち、全固体型アルカリ燃料電池のシステム特性を計算と実験の両面から解析・設計する基盤を構築することで、発電性能低下の要因がアノードのフラッディングであることを明らかにし、電解質薄膜化による全固体アルカリ燃料電池の性能向上を実現した。

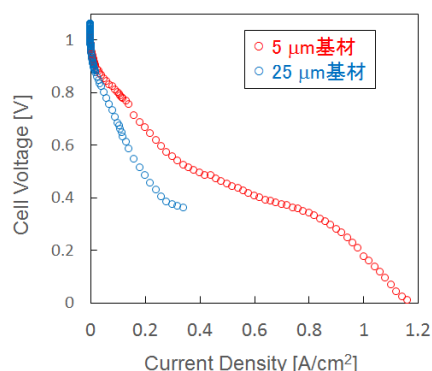


図3-9 電解質膜の薄膜化がセル性能へ与える影響

3.3.4. 全固体型アルカリ燃料電池用極低白金触媒の開発

アルカリ環境下では卑金属が溶解しないことから、アルカリ燃料電池用の電極触媒として、非Pt触媒の開発が行われてきたが、Pt系触媒と比べると活性が大幅に低いことが課題である。一方で、従来車の排ガス触媒でもPt、パラジウム、ルテニウムなどの白金族元素が約4-5 g使われていることを考えると、現状のPEFCを用いた燃料電池自動車で約50 g使われているPt使用量を十分の一程度にまで低減できれば、Pt使用に伴うコストや資源量等の課題は解決できる計算となる。

そこで、全固体アルカリ燃料電池の利点を活かした白金使用量の大幅低減へ向けて、アルカリ条件で作動する電極触媒として極低白金合金触媒を開発した。白金(Pt)と合金化させる卑金属としては、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)を用い、合金中のPtが25 mol%以下となる触媒を調整した。Ptを触媒表面へ露出させるために触媒を短時間酸溶液中で処理したところ、いずれの卑金属との合金触媒においても、酸素還元反応に対する電気化学触媒活性が向上した。特に、Niとの合金では高い活性が得られたことから、PtとNiのモル比をPt:Ni = 1:3, 1:7, 1:15と変化させて酸素還元活性を測定した結果を図3-10に示す。PtNi₇では白金重量あたりで市販触媒の約3倍の質量活性が得られた。また、全固体アルカリ燃料電池での利用が期待される液体燃料であるメタノールの酸化活性を評価したところ、酸処理後のPtNi_x触媒は市販触媒と同オーダーの質量活性を有しており、かつCO被毒の影響が極端に小さかったことから、メタノール酸化触媒としても有望であることが示された。酸処理による活性向上の要因を検証するため、EDXラインマッピングにより触媒金属組成を評価した結果を図3-11に示す。酸処理により表面近傍の卑金属が溶解し、白金の割合が増加していることが示された。

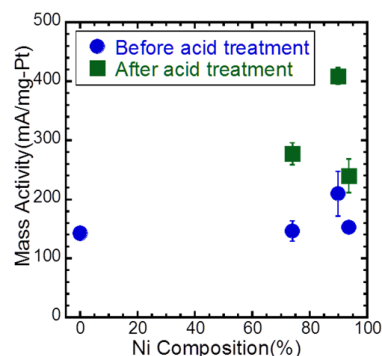


図3-10 PtNi_x触媒の酸素還元活性

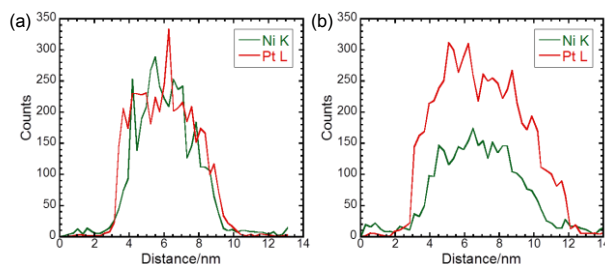


図3-11 PtNi₃触媒の酸処理(a)前、(b)後の金属組成

触媒活性が向上した。特に、Niとの合金では高い活性が得られたことから、PtとNiのモル比をPt:Ni = 1:3, 1:7, 1:15と変化させて酸素還元活性を測定した結果を図3-10に示す。PtNi₇では白金重量あたりで市販触媒の約3倍の質量活性が得られた。また、全固体アルカリ燃料電池での利用が期待される液体燃料であるメタノールの酸化活性を評価したところ、酸処理後のPtNi_x触媒は市販触媒と同オーダーの質量活性を有しており、かつCO被毒の影響が極端に小さかったことから、メタノール酸化触媒としても有望であることが示された。酸処理による活性向上の要因を検証するため、EDXラインマッピングにより触媒金属組成を評価した結果を図3-11に示す。酸処理により表面近傍の卑金属が溶解し、白金の割合が増加していることが示された。

すなわち酸処理によりPtを表面へ露出させた極低白金合金触媒を用いることで、全固体アルカリ燃料電池における白金使用量を大幅に低減できる可能性が示された。

3. 3. 5. 全固体型アルカリ燃料電池の触媒耐久性に関する検討

従来型のPEFCでは、触媒の耐久性が現状で大きな課題となっていることから、多数の研究が報告されており、耐久性評価法も燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)により標準化されている。一方で、全固体型アルカリ燃料電池に関しては、触媒劣化に関する研究例は非常に少ない。

本研究では、はじめに市販のPt/C触媒を用いた溶液系での耐久性評価を行った。酸環境におけるFCCJプロトコルに従って、触媒粒子の劣化を加速する耐久性試験である負荷応答試験(0.6 Vで3秒間、1.0 Vで3秒間保持することを1サイクルとする試験)を行った。図3-12へ耐久性試験のサイクル数に対する質量活性の変化を示す。酸環境での結果と比較して、アルカリ環境の方が性能劣化が早いことが示された。アルカリ環境での2000サイクル後の触媒粒子のTEM観察を行ったところ、図3-13へ示すように、触媒粒子数の減少と、粒子の肥大化が観察された。

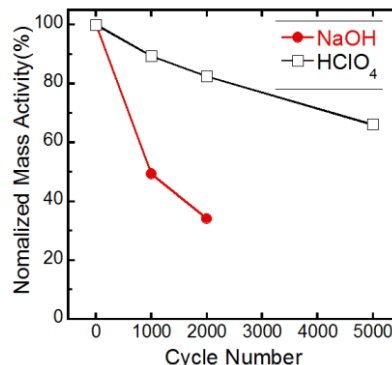


図3-12 市販Pt/C触媒の負荷応答試験結果(アルカリと酸の比較)

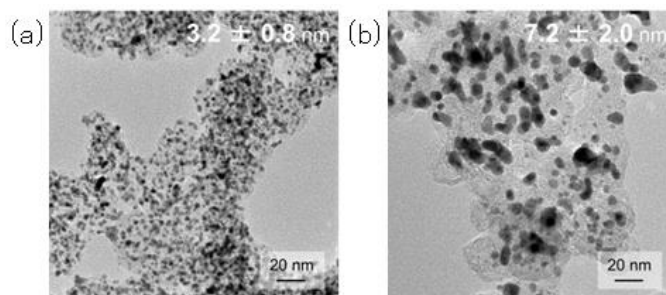


図3-13 市販Pt/C触媒の溶液系での負荷応答試験 (a)前, (b)後のTEM像

3. 3. 4. のPtNi_x触媒についても、同様に溶液系で負荷応答試験を行ったところ、顕著な質量活性の低下が観察され、触媒粒子がカーボン担体から脱落していることが示唆された。

次に、3. 3. 3. の薄膜化MEAについて、発電試験3日後の触媒TEM像を図3-14に示す。触媒には、溶液系と同じ市販Pt/Cを用いた。発電試験における電流-電圧特性や、CV等の基礎的な電気化学測定以外には、特に耐久性に影響を与える電位掃引はしていないにもかかわらず、白金粒子がカーボン担体から脱離し、一部は凝集していることが示された。

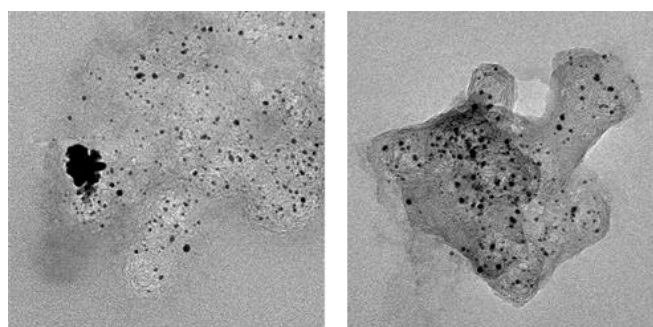


図3-14 MEAでの発電試験3日後の触媒のTEM像 (試験前は図3-13(a))

以上の結果より、全固体型アルカリ燃料電池では、酸環境のPEFCと比較して触媒性能の劣化が顕著であることが示された。要因としては、アルカリ環境で進行し易いカーボン腐食により、担持した金属触媒がカーボン表面から脱離していることが考えられた。

すなわち、本研究での検討により、全固体型アルカリ燃料電池では、触媒担体のカーボン腐食が課題であることを明らかにした。

3. 4. 無機アニオン伝導材料の開発と無機基材・全無機触媒層への展開 (ノリタケ アニルクマールグループ・東京工業大学 山口グループ)

有機アニオン伝導性電解質の高耐久化へ向けた検討は、3. 2. で示したように推進したが、本プロジェクトでは同時に、耐熱性・耐久性に優れた無機材料をアニオン伝導体として用いることを検討した。無機アニオン伝導体としては、一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][An^{-n} \cdot zH_2O]$ (ただし M^{2+}, M^{3+} はそれぞれ 2価、3価の金属イオン、 An はアニオン) で表される層状複水酸化物(Layered double hydroxide, LDH、図4-1)を用いた。LDHは、唯一のアニオン性天然粘土として知られ、吸着剤、触媒材料、ドラッグデリバリーなど幅広い分野に応用されている。正電荷を持つ水酸化物層の間にアニオンと水分子が入った特徴的な構造を持ち、層間のアニオンを置換・移動させることで、アニオン伝導体としても利用できるが、イオン伝導体としての報告は数が限られており、基礎的な知見も充分得られていなかった。無機材料の優れた耐久性と湿度変化における形状安定性は、様々な発電環境に適すと考えられるため、本研究では、LDHのイオン伝導に関する基礎的検討を行い、得られた知見をもとにしてイオン伝導性の増加を図るとともに、LDHを用いた有機無機複合基材、および全無機触媒層を開発した。

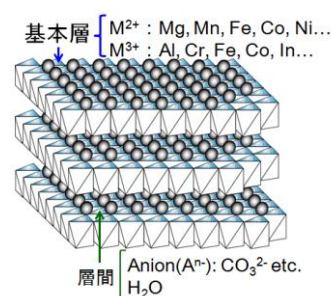


図4-1 層状複水酸化物(LDH)の模式図

3. 4. 1. LDHのイオン伝導性の増加へ向けた検討

LDHのイオン伝導機構に関する知見を得るための基礎的な検討として、LDHの粒子サイズとイオン伝導性の関係の評価した。pHや水熱処理時間等の合成条件を検討し、TEM観察により求めた粒子サイズが20-2000 nmと大きく異なる粒子を合成した。窒素吸着測定を行いBET法により求めた表面積とイオン伝導性の関係を図4-2に示す。表面積の増加、すなわち粒子サイズの減少に伴い、イオン伝導性が増加した。従来LDHのイオン伝導機構は層間におけるイオン伝導が主であると提唱されてきたが、本研究の結果よりLDHの表面におけるイオン伝導が大きく寄与している可能性が示された。

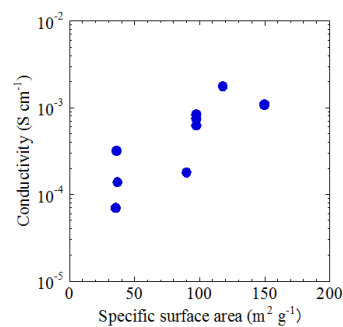


図4-2 LDHの表面積とイオン伝導性の関係

また、3種の金属からなるLDHや、界面活性剤を層間に挿入したLDHを合成し、イオン伝導性の評価を行った。特に、層間挿入物質として両性界面活性剤であるグリシンベタインを用いた場合は、通常のLDHより高いイオン伝導性と優れた耐久性を示した(図4-3)。性能向上の要因としては、グリシンベタインをLDHの層間にインターカレーションすることによって、アニオン伝導に適した四級アンモニウム基が導入され、さらに、LDHの層間水の自由度も増加し、イオン伝導チャンネルが形成しやすくなることが推察された。

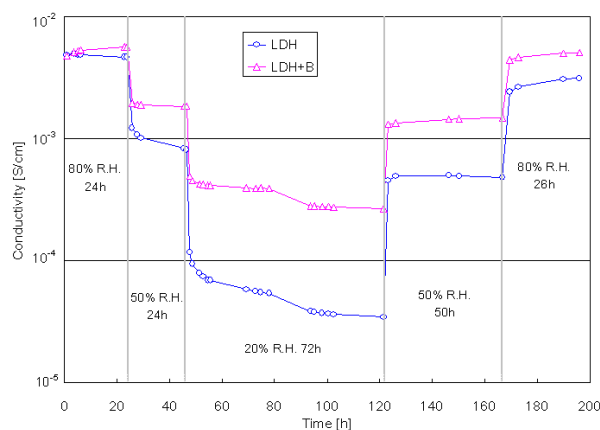


図4-3 通常LDHとグリシンベタイン含有LDHのイオン伝導性

以上の結果より、LDHのイオン伝導性は粒子構造および層状構造に大きく影響を受けることが示されたため、合成条件の制御によりLDHの粒子径、形態と結晶構造の制御を行った。

得られた粒子を評価した結果、図4-4に示すように粒子径が小さく結晶性が低いLDH粒子において、高いイオン伝導性が得られた。

この結果から、LDHの層状構造より、正電荷を持つ水酸化物層がイオン伝導に大きく寄与することが推察された。そこで、更なる高いイオン伝導性を実現させるため、LDHの層間剥離を行ったところ、図4-5に示すように0.01 S/cm以上のイオン伝導性を示すLDHが得られた。

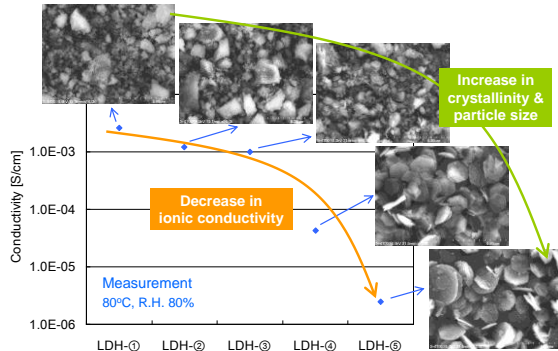


図4-4 LDH粒子の形態とイオン伝導性の関係

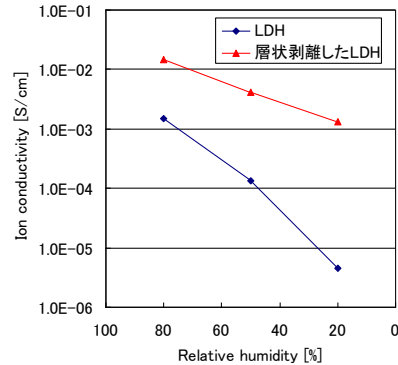


図4-5 LDHと剥離LDHのイオン伝導性

3. 4. 2. アルカリ耐性多孔質膜の開発

アルカリ耐性多孔質膜の開発において、有機高分子膜の柔軟性と無機材料の安定性・イオン伝導性を併せるため、有機無機ハイブリッド膜をターゲットとして設定し、LDHとポリマー材料の複合化を実施した。

耐アルカリ性と機械強度に優れたPVDFポリマーをベースに、スラリーキャスト法で多孔質膜を作り、テンプレート材料を選定することによって、細孔径が制御できた。さらに、PVDF多孔質膜の上にLDHを成長させたサンプルでは、FESEM観察により、LDHがPVDF膜の表面に均一にコーティングされたことが分かった(図4-6)。しかし、得られた多孔質膜は膜厚が厚く、細孔率が低いことが課題であった。

そこで、新たに電界紡糸法(エレクトロスピニング法)を用いて、高分子材料PVDFの多孔質膜を作製し、さらに無機イオン伝導体であるLDH粒子のコーティングを行った。図4-7に示すように、共沈法を用いたコーティングでは、LDH粒子の偏りがあったが、均一沈殿法によりLDHが均一にコートされたPVDF@LDHのハイブリッド多孔質膜が得られた。

さらに、得られたPVDF@LDH有機無機ハイブリッド多孔質膜を基材に用い、細孔中にアニオン伝導性ポリマーであるpoly(VBTAC)を充填し、電解質膜を作製した(PVDF@LDH+VBTAC)。図4-8に示すように、通常の高分子多孔質膜から作製された電解質膜(PVDF+VBTAC)と比べると、

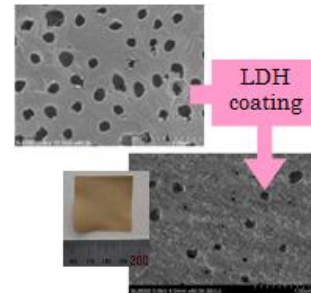


図4-6 LDHとの複合化前後のPVDF多孔質膜

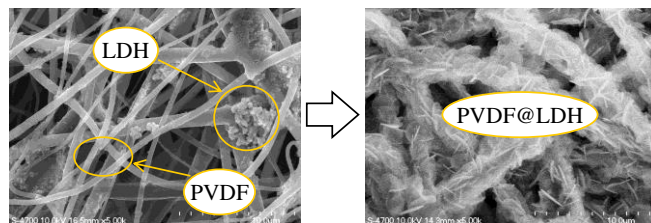


図4-7 PVDF@LDHのハイブリッド多孔質膜のFESEM写真(左:共沈法、右:均一沈殿法)

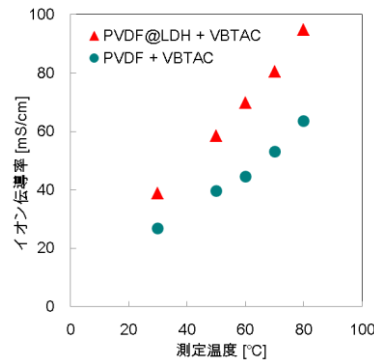


図4-8 PVDF@LDHまたはPVDF多孔質基材へpoly(VBTAC)を充填した細孔フィリング膜のイオン伝導性(相対湿度98%)

PVDF@LDH+VBTACは全ての湿度、温度領域において、高いイオン伝導性を示した。これは、無機イオン伝導材料であるLDHのコーティングがイオン伝導パスの構築に寄与し、VBTACポリマーのイオン伝導との相乗効果が発揮されたためと考えられる。

また、LDHコーティングは、細孔フィリング膜の吸水性を1/4以下まで低減させ(図4-9)、湿度環境下で膜の膨潤を抑制し、燃料ガスのクロスオーバーの防止に繋がった。さらに、PVDF@LDH+VBTAC膜は、PVDF+VBTAC膜より高い機械強度を示した。

さらに、電解質膜の耐久性を調べるため、PVDF@LDH+VBTAC膜を塩基性溶液(1M KOH, 60°C)に含浸し、イオン伝導率の結果を比較した。その結果、100時間後でもイオン伝導率の低下がほとんど見られなかった。

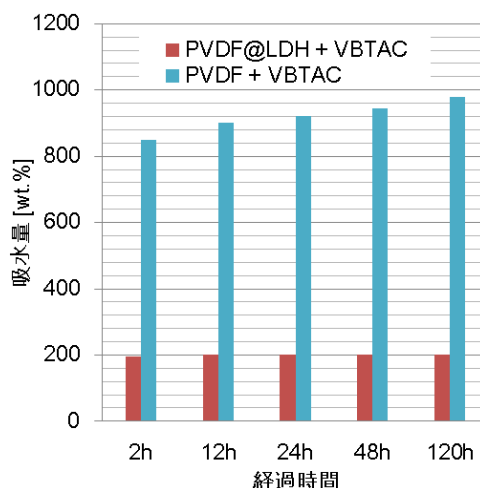


図4-9 PVDF@LDHまたはPVDF多孔質基材へpoly(VBTAC)を充填した細孔フィリング膜の吸水率

3. 4. 3. アルカリ耐性多孔質膜の開発

本研究では、3. 4. 1. で得られた知見をもとに、LDHを電極中のイオン伝導性材料(アイオノマー)として用いた全無機触媒層の開発を行った。

3. 3. の全固体型アルカリ燃料電池の開発では、アイオノマーとして有機ポリマー(PVBC)を用いたが、耐久性および膨潤による細孔閉塞などが課題である。そこで、高耐久かつ膨潤しないアイオノマーとしてLDHを用いた全無機材料触媒層を開発した。通常のLDHまたは剥離したLDH(dLDH)を用い、Pt/Cとの導入比を変化させて発電性能を評価した結果を図4-10に示す。有機アイオノマーを用いていないにもかかわらず、KOHフリーの条件下で発電性能が得られた。また、通常のLDHとdLDHで最適な混合比が異なった。この要因を調べたところ、表面積が大きいdLDHでは電極中の電子伝導性を考慮する必要があることが示された。また、3. 3. で得られた知見をもとに、LDH電極においても水管理を行い、入口湿度を調整したところ、水管理前と比較して高い性能が得られた。

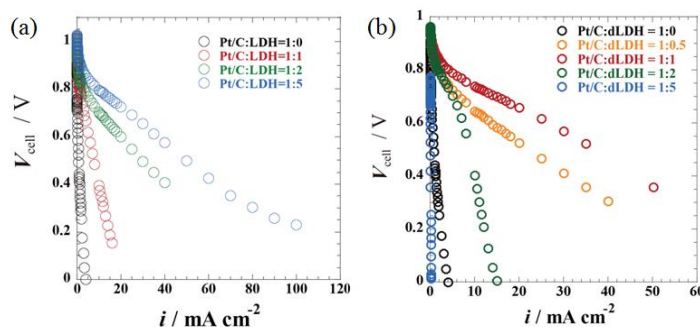


図4-10 (a) 通常のLDH、(b) 剥離LDH(dLDH)を用いた触媒層と細孔フィリング膜(PF-AEM4)から成るMEAの発電特性

以上、本テーマではLDHのアニオン伝導に関する基礎的検討を行い、イオン伝導度の増加へ向けた知見を得るとともに、LDHを用いた有機無機複合基材および全無機触媒層の開発を行った。

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国際(欧文)誌 29 件)

1. Hyangmi Jung, Keitaro Fujii, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, and Takeo Yamaguchi, "Low Fuel Crossover Anion Exchange Pore-Filling Membrane for Solid-State Alkaline Fuel Cells", *J. Membrane Sci.*, vol. 373, No. 1-2, pp. 107-111, 2011 (DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.044)
2. Takaya Ogawa, Hiroshi Ushiyama, Ju-Myeung Lee, Takeo Yamaguchi, and Kouichi Yamashita, "Theoretical Studies on Proton Transfer among a High Density of Acid Groups: Surface of Zirconium Phosphate with Adsorbed Water Molecules", *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, No. 13, pp. 5599-5606, 2011 (DOI: 10.1021/jp107767d)
3. Takanori Tamaki, Akiko Yamauchi, Taichi Ito, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, "The Effect of Methanol Crossover on the Cathode Overpotential of DMFCs", *Fuel Cells*, vol. 11, No. 3, pp. 394-403, 2011 (DOI: 10.1002/fuce.201000141)
4. Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Physical Reexamination of Parameters on a Molecular Collisions-based Diffusion Model for Diffusivity Prediction in Polymers", *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, No. 51, pp. 15181-15187, 2011 (DOI: 10.1021/jp2068717)
5. Han Zhang, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Direction and Management of Water Movement in Solid-State Alkaline Fuel Cells", *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, No. 14, pp. 7650-7657, 2012 (DOI: 10.1021/jp211084b)
6. Takanori Tamaki, Nobumitsu Nakanishi, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, "The effect of particle size and surface area on the ion conductivity of layered double hydroxide", *Electrochem. Commun.*, vol. 25, pp. 50-53, 2012 (DOI: 10.1016/j.elecom.2012.09.003)
7. Hidenori Ohashi, Xueqin Chi, Toshio Shimada, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Fabrication of Precursor Membrane with Reactive Groups via Plasma-Induced Graft Polymerization", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 25, No. 4, pp. 555-557, 2012
8. Peilin Zhang, Sumihito Sago, Takeo Yamaguchi, Gopinathan M. Anilkumar, "Mg-Al layered double hydroxides containing glycine betaine as low humidity-dependent anion conducting electrolyte material for Solid State Alkaline Fuel Cell (SAFC)", *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 225-229, 2013 (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.064)
9. Tatsuya Nakajima, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, Introduction of Size-Controlled Nafion/ZrO₂ Nanocomposite Electrolyte into Primary Pores for High Pt Utilization in PEFCs, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, No. 2, pp. F129-F134, 2013 (DOI: 10.1149/2.065302jes)
10. Hyangmi Jung, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Improvement of thermal-stability of anion exchange membranes for fuel cell applications by controlling water state", *Chem. Lett.*, vol. 42, No. 1, pp. 14-16, 2013 (DOI: 10.1246/cl.2013.14)
11. Peilin Zhang, Keita Miyajima, Sumihito Sago, Gopinathan M. Anilkumar, Takeo Yamaguchi, "Organic-inorganic hybrid layered double hydroxides as anionic conducting electrolyte materials", *GSTF Conference Proceedings on 2nd Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences 2013*, pp. 176-179, 2013 (DOI: 10.5176/2251-189X_SEES13.75)
12. Takaya Ogawa, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Non-humidified proton conduction between a Lewis acid-base", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, No. 33, pp. 13814-13817, 2013 (DOI: 10.1039/C3CP51697K)
13. Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, "A General Diffusion Model for Polymeric Systems based on Microscopic Molecular Collisions and Random Walk Movement", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, No. 29, pp. 9940-9945, 2013 (DOI: 10.1021/ie401045m)
14. Zhang Han, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, "Water Movement in a Solid-State Alkaline Fuel Cell Affected by the Anion-Exchange Pore-Filling Membrane Properties", *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, No. 33, pp. 16791-16801, 2013 (DOI: 10.1021/jp405088s)
15. Hyangmi Jun, Hidenori Ohashi, Gopinathan M. Anil, Peilin Zhang, Takeo Yamaguchi, "Zn²⁺ substitution effect in layered double hydroxide (Mg_(1-x)/Zn_x)₂Al: textural properties,

- water content and ionic conductivity”, *J. Mater. Chem. A*, 1 (42), 13348-13356, 2013 (DOI: 10.1039/C3TA12025B)
16. Gopalakrishnanchettiar Sivakamiammal Sailaja, Balagopal N. Nair, Julian D. Gale, Takeo Yamaguchi, “Amino acid inspired microscale organization of metallic nanocrystals”, *J. Mater. Chem. A*, 2 (1), 100-106, 2014 (DOI: 10.1039/C3TA13540C)
 17. Xueqin Chi, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, “Plasma-induced graft polymerization inside pores of porous substrates assisted by an infiltration agent in acidic conditions”, *Plasma Processes and Polymers*, 11 (4), 306-314, 2014 (DOI: 10.1002/ppap.201300109)
 18. Peilin Zhang, Takeo Yamaguchi, Balagopal N. Nair, Keita Miyajima, Gopinathan M. Anilkumar, “Mg-Al layered double hydroxides: a correlation between synthesis-structure and ionic conductivity”, *RSC Advances*, 4, 41051-41058, 2014 (DOI: 10.1039/C4RA05628K)
 19. P. V. Subha, Balagopal N. Nair, A. Peer Mohamed, T. Yamaguchi, K. G. K. Warriar and U. S. Hareesh, “Enhanced CO₂ absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol-gel approach”, *J. Mater. Chem. A*, 2 (32), 12792-12798, 2014 (DOI: 10.1039/C4TA01976H)
 20. P. V. Subha, Balagopal N. Nair, P. Hareesh, A. Peer Mohamed, T. Yamaguchi, K. G. K. Warriar, and U. S. Hareesh, “CO₂ Absorption Studies on Mixed Alkali Orthosilicates Containing Rare Earth Second Phase Additives”, *J. Phys. Chem. C*, 119 (10), 5319-5326, 2015 (DOI: 10.1021/jp511908t)
 21. Shoji Miyanishi, Takanori Fukushima, Takeo Yamaguchi, “Synthesis and Property of Semi-crystalline Anion exchange membrane with Well-defined Ion channel structure”, *Macromolecules*, 48 (8), 2576-2584, 2015 (DOI: 10.1021/ma502448g)
 26. G. S. Sailaja, Peilin Zhang, Gopinathan M. Anilkumar, Takeo Yamaguchi, “Anisotropically organized LDH on PVDF: A geometrically templated electrospun substrate for advanced anion conducting membranes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (12), 6397-6401, 2015 (DOI: 10.1021/acsami.5b00532)
 27. Hidenori Ohashi, Han Zhang, Peilin Zhang, Takanori Tamaki, Gopinathan M. Anilkumar, Takeo Yamaguchi, “Layered double hydroxide as a potential electrolyte material in solid-state alkaline fuel cell catalyst layer”, *ECS Electrochem. Lett.*, 4 (8), F47-F49, 2015 (DOI: 10.1149/2.0111507eel)
 28. G. S. Sailaja, Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi, A durable anion conducting membrane with packed anion-exchange sites and an aromatic backbone for solid-state alkaline fuel cells, *Polym. Chem.*, 6 (46), 7964-7973, 2015 (DOI: 10.1039/c5py01058)
 29. Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi “Ether Cleavage-Triggered Degradation of Benzyl Alkylammonium Cations for Polyethersulfone Anion Exchange Membranes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 12009-12023, 2016 (DOI: 10.1039/c6cp00579a)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 大橋 秀伯、山口 猛央、「ガスバリア膜・蒸気透過膜の設計 - 高分子中での分子拡散理論より-」、膜、vol. 36, No. 2, in press (2011)
2. Sreekumar Kurungot, Takeo Yamaguchi, “Chapter 7: Compact Catalytic Membrane Reactors for Reforming Applications Based on an Integrated Sandwiched Catalyst Layer”, in “Membranes for Membrane Reactors”, Wiley, pp. 227-242 (2011)
3. 山口 猛央, “自動車用電池技術における高分子化学の役割”, 高分子, vol. 60, No. 8, pp. 515-518 (2011)
4. 山口 猛央, “まだまだ低すぎるエネルギー変換効率～燃料電池材料の開発をめぐる～”, 化学, vol. 67, No. 4, pp. 74-75 (2012)
5. 山口 猛央, “自動車用電池技術における高分子化学の役割”, 高分子, vol. 60, No. 8, pp. 515-518 (2012)
6. 宮西将史, 山口猛央, “燃料電池用電解質膜の開発と研究動向, 次世代燃料電池開発の最前線”, シーエムシー出版, pp. 107-122 (2013)
7. 宮西将史, 山口猛央, “燃料電池用細孔フィリング膜の開発”, 膜, vol. 38, No. 6, 267-273 (2013)

8. 山口猛央、最近の化学工学 63 “ここまできた膜分離プロセス-基礎から応用-”, 化学工学会編, 化学工学会分離プロセス部会著, pp. 75-80 (2014)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 31 件、国際会議 28 件)

< 国内 >

1. 山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ型燃料電池のための電解質膜」、高分子学会 燃料電池材料研究会、日本化学会 化学会館、2010年2月4日
2. 山口 猛央 (東京工業大学)、「エネルギー変換効率向上のための新規燃料電池材料及びシステムの開発」、化学工学会第76年会、東京農工大学、2010年3月22日～24日
3. 山口 猛央 (東京工業大学)、「燃料電池性能向上のための高分子電解質膜とイオン伝導メカニズム」、高分子学会 第60回年次大会、大阪国際会議場、2011年5月25-27日.
4. 山口 猛央 (東京工業大学)、「革新的材料技術が支える燃料電池自動車の未来」、高分子学会 ナノテクノロジー研究会、東京、2011年6月23日
5. 山口 猛央 (東京工業大学)、「プロトン伝導メカニズムと新規電解質膜」、燃料電池実用化推進協議会 燃料電池基盤技術研究懇話会、山梨、2011年9月21日.
6. Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (東京工業大学)，“Using gPROMS models for fuel cell design”, PSE Japan User Meeting 2011, 横浜、2011年10月6日
7. 山口 猛央 (東京工業大学)、「細孔フィリング現象と界面伝導現象を利用した次世代燃料電池電解質膜の開発」、高分子コロキウム、東北大学、2011年10月28日.
8. 山口 猛央 (東京工業大学)、「招待講演、機能膜の新展開 ～分離材料からバイオ材料・エネルギー材料へ～」、高分子学会 超分子研究会、東京、2012年1月23日
9. Takeo Yamaguchi (東京工業大学)，“Functionalized membranes inspired from bio-systems”, 化学工学会第77年会、工学院大学、2012年3月15-17日
10. 山口 猛央 (東京工業大学)、「エネルギー資源の有効利用と燃料電池技術の現状と未来」、ナノエレクトロニクス研究会、東京、2012年7月25日
11. 山口 猛央 (東京工業大学)、「生体システムから発想した機能膜 ～プラズマによる多孔膜細孔中での材料システムの構築～」、日本化学会 関東支部主催講演会、東京、2012年7月27日
12. 山口 猛央 (東京工業大学)、「自宅が発電所になる時代～燃料電池による高効率発電を目指して～」、四大学連合文化講演会、東京、2012年10月12日
13. 山口 猛央 (東京工業大学)、「大型発電所はもういらない？～家庭や車で燃料電池発電～」、東工大の最先端研究、東京、2012年10月24日
14. 山口 猛央 (東京工業大学)、「材料機能のシステム設計を目指して～燃料電池を例として～」、機能性材料を応用したデバイス/システム開発の最前線、つくば化学技術懇話会、つくば、2013年4月26日
15. 山口 猛央 (東京工業大学)、「生体システムから発想した分子認識機能膜」、分離技術会年会2013、船橋、2013年5月25日
16. 山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池の材料設計」、第53回電気化学セミナー、電気化学会関西支部、大阪、2013年6月26日
17. 山口 猛央 (東京工業大学)、「次世代固体高分子形燃料電池及び固体アルカリ燃料電池材料のシステム設計・開発」、分離技術会 第42回夏期研究討論会、神奈川、2014年8月23日
18. 山口 猛央 (東京工業大学)、「固体高分子形および固体アルカリ燃料電池用電解質膜のシステム的な設計・開発」、第63回高分子討論会、長崎大学、2014年9月24日-26日
19. 山口 猛央 (東京工業大学)、「次世代固体高分子形燃料電池：材料・システムの設

- 計・開発」、JEITA ナノエレクトロニクス技術フォーラム、東京、2015年1月29日
20. 山口 猛央 (東京工業大学)、「水素・燃料電池技術の現状と未来」、MRC学術会議、東京、2015年2月20日
 21. 山口 猛央 (東京工業大学)、「耐久性の高い固体アルカリ型燃料電池用電解質膜」、時代を刷新する会、衆議院第一議員会館、東京、2015年5月12日
 22. 山口 猛央 (東京工業大学)、「システムの思考で材料機能を設計・開発～分離膜から燃料電池材料まで～」、日本脱塩協会特別講演会、2015年7月17日
 23. 山口 猛央 (東京工業大学)、「固体高分子形および固体アルカリ型燃料電池材料のシステム的な設計・開発」、高分子同友会講演会、東京、2015年8月20日
 24. 山口 猛央、宮西 将史 (東京工業大学)、「全固体アルカリ型燃料電池の材料システム設計」、化学工学会第47回秋季大会特別シンポジウム、北海道大学、2015年9月10日
 25. 山口 猛央 (東京工業大学)、「燃料電池技術の現状と未来 ～材料からプロセスまで～」、先端膜工学研究推進機構秋季講演会、神戸大学、2015年9月29日
 26. 山口 猛央 (東京工業大学)、「燃料電池用新規材料と電池作製プロセスの重要性」、先端膜工学研究推進機構膜工学サロン、神戸大学、2015年9月29日
 27. 山口 猛央 (東京工業大学)、「燃料電池材料のシステム設計」、日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会」平成27年度第1回研究会・ハイスループト材料分科会研究会合同研究会「水素・燃料電池技術の現状と展望」、早稲田大学、2015年10月5日
 28. 山口 猛央 (東京工業大学)、「革新的材料技術が支える燃料電池自動車の未来」、ポリマーフロンティア21 高分子学会、名古屋、2015年10月29日
 29. 山口 猛央 (東京工業大学)、「材料技術が切り拓く高分子電解質膜を用いる燃料電池技術の現状と未来」、三井業際研究所膜技術調査研究委員会講演会、東京、2015年11月9日
 30. 山口 猛央 (東京工業大学)、「固体高分子形および固体アルカリ燃料電池用電解質膜の設計・開発」、第24回ポリマー材料フォーラム 高分子学会、東京、2015年11月27日
 31. 山口 猛央 (東京工業大学)、「革新的材料技術が支える燃料電池自動車の未来」、第29回ゴム・エラストマーと資源・エネルギー調査委員会公開フォーラム 日本ゴム協会、東京、2016年3月18日

< 国際 >

1. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), "Pore filling electrolyte membranes and utilization of interfaces for proton conduction", Electrochemical Society Autumn Meeting, Las-Vegas, USA, 13th October, 2010
2. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), "Nano capping electrolyte and pore-filling electrolyte membranes for extremely low humidity PEFC operations", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Hawaii, USA, 15-20th December, 2010
3. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), "Pore-Filling Electrolyte Membranes and Interface Proton Transfer Technologies for Next Generation PEFCs", GIST Seminar, Gwangju, Korea, 27th April, 2011.
4. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), "Electrolyte Membranes Using Nano Capping and Pore-Filling Technologies for Next Generation PEFCs" Korean Chemical Society, Jeju, Korea, 29th April, 2011.
5. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), "Systematic material development for PEMFCs catalysts, membranes and membrane electrode assemblies", CRC International Symposium on Green & sustainable catalysis: from theoretical and fundamental aspects to catalyst design, Hokkaido University, 27th January, 2012
6. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), "Advanced membranes inspired

- from bio-systems”, ISAEM2012/AMDI-3, Toyohashi, November 6th, 2012
7. Takeo Yamaguchi, Takaya Ogawa, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki (Tokyo Institute of Technology), “Polymer electrolyte membranes with high-density acidic groups for polymer electrolyte membrane fuel cells”, The International Conference on Self-assembled Functional Materials, China, July 6th, 2013
 8. Takeo Yamaguchi, Xueqin Chi, Sae Ebina, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki (Tokyo Institute of Technology), “Functionalized membranes having molecular recognition polyampholyte made by plasma-graft polymerization”, 8th Aseanian Membrane Society Meeting, China, July 18th, 2013
 9. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Design of polymer electrolyte membranes utilizing interfaces with high-density acids”, Hanyang Univ. Symp., Seoul, August 19th, 2013
 - *10. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Pore-filling anion exchange membranes for solid-state alkaline fuel cells”, 9th World Congress of Chemical Engineering, Seoul, August 20th, 2013
 11. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Pore-filling anion exchange membranes for solid-state alkaline fuel cells”, Second International Conference on Membranes, Kottayam, India, October 5th, 2013
 12. G. M. Anilkumar (Noritake Co. Ltd.), “Novel materials for fuel cell technologies”, Second International Conference on Membranes (ICM-2013), Kottayam, India, Oct. 3rd-6th, 2013
 13. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Fuel Cell Materials”, NIIST-CSIR, Council of Scientific and Industrial Research, Trivandrum, India, October 7th, 2013
 14. G. M. Anilkumar (Noritake Co. Ltd.), “Materials for Fuel Cells”, International Conference on Emerging Frontiers and Challenges in Chemistry (ICEFCC-2014), Thiruvananthapuram, India, Feb. 17th-18th, 2014
 15. G. M. Anilkumar (Noritake Co. Ltd.), “Novel Materials for PEM Fuel Cell Application”, 2nd International Conference on Advanced Functional Materials (ICAFM 2014), Thiruvananthapuram, India, Feb. 19th-21st, 2014
 16. G.M. Anilkumar, Peilin Zhang, Takeo Yamaguchi (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), “Novel Hydrotalcite Type Electrolyte Material for Solid State Alkaline Fuel Cells”, UNESCO’s 2014 Energy Materials Nanotechnology (EMN) meeting, Beijing, China, May 12th-15th, 2014
 - *17. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Electrolyte membranes for PEMFCs and solid alkaline fuel cells” The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2014), Suzhou, China, July 20th-25th, 2014.
 18. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Systematic material design and development for Fuel Cells”, The 21st international SPACC symposium and the 1st IFAEE (Innovation forum of advanced engineering and education), Tokyo, Japan, Nov. 1st, 2014
 19. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Systematic material design and development for Fuel Cells” Seminar at University of Colorado at Boulder, Boulder, USA, November 21st, 2014
 20. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Systematic material design and development for Fuel Cells” 2015 IMCE International Symposium jointed with the 4th International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Kyusyu University, January 28th, 2015
 21. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Systematic material design and development for Fuel Cells” CENIDE Science Talk, Essen, Germany, July 6th, 2015
 22. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Advanced membranes inspired from bio-systems” University Essen Duisburg Colloquium, Essen, Germany, July 7th, 2015
 - *23. Takeo Yamaguchi, G.S. Sailaja, Shoji Miyaniishi (Tokyo Institute of Technology), “An Anion-conducting membrane having crosslinked packed ion-exchange sites and

aromatic backbone for solid-state alkaline fuel cells” 9th Aseanian membrane society meeting, Taipei, July 20th, 2015

24. G. M. Anilkumar (Noritake Co. Ltd.), “Development of Hybrid, PVDF-Layered Double Hydroxide (LDH) Substrates for Anion Conducting Membrane Application”, International Conference on Membranes 2015, Kochi, India, Aug. 21st-24th, 2015
25. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Advanced membranes inspired from bio-systems” University Essen Duisburg Colloquium, Essen, Germany, July 7th, 2015
26. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Systematic material design and development for Fuel Cells” International Conference on Nano Materials and Nanotechnology (NANO-15), Tamil Nadu, India, Dec. 8th, 2015
27. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells” International Conference on Nanomaterials for Energy, Madurai, India, Dec. 11th, 2015
28. Takeo Yamaguchi (Tokyo Institute of Technology), “Systematic material design and development for Fuel Cells” Seminar at Central Electrochemical Research Institute, Tamil Nadu, India, Dec. 11th, 2015

② 口頭発表 (国内会議 35 件、国際会議 27 件)

< 国内 >

1. 張 涵・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池膜－電極接合体の水移動と性能」、第51回電池討論会、愛知県産業労働センター、2010年11月9-11日
2. 丁 香美・大橋 秀伯・田巻 孝敬・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池用細孔フィリング電解質膜に関する水の状態と膜物性の関係」、第51回電池討論会、愛知県産業労働センター、2010年11月9-11日
3. 張 涵・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池における水移動と発電性能」、化学工学会第76年会、東京農工大学、2011年3月22-24日
4. 丁 香美・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「細孔フィリングアニオン交換電解質膜中の水の状態と膜物性」、電気化学会第78回大会、横浜国立大学、2011年3月29-31日
5. 張 涵・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池における水移動と発電性能」、電気化学会第78回大会、横浜国立大学、2011年3月29-31日
6. 丁 香美・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「炭化水素系細孔フィリング膜中の水の状態と膜物性の関係」、高分子学会 第60回年次大会、大阪国際会議場、2011年5月25-27日。
7. 中西 信三・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ型燃料電池に向けたLDHナノコンポジットの開発」、化学工学会第43回秋季大会、名古屋工業大学、2011年9月14-16日。
8. 中西 信三・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ型燃料電池に向けたLDH細孔フィリング電解質膜の開発」、第52回 電池討論会、タワーホール船堀、2011年10月17-20日。
9. 張 涵・大橋 秀伯・田巻 孝敬・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池における水移動と発電性能」、化学工学会第77年会、工学院大学、2012年3月15-17日。
10. 中西 信三・田巻 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池に向けた層状複水酸化物の構造制御とイオン伝導特性」、化学工学会第77年会、工学院大学、2012年3月15-17日。
11. 山口 猛央・大橋 秀伯・田巻 孝敬・丁 香美 (東京工業大学)、「燃料電池用アニオ

- ン交換膜の水の状態制御による膜性能向上」、化学工学会第77年会、工学院大学、2012年3月15-17日。
12. 張 涵・大橋 秀伯・田卷 孝敬・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池における水移動と発電性能」、電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、2012年3月29-31日。
 13. 中西 信三・田卷 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池用LDHにおける結晶子径とイオン伝導度の関係性」、電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、2012年3月29-31日
 14. 丁 香美・田卷 孝敬・大橋 秀伯・山口 猛央 (東京工業大学)、「燃料電池用アニオン交換膜の水の状態制御による膜性能向上」、日本膜学会第34年会、早稲田大学、2012年5月8-9日
 15. 長谷川旭・庄子良晃・福島 孝典・大橋 秀伯・田卷 孝敬・山口 猛央、「理想的OH⁻伝導チャンネルの探索に向けた分子デザイン型機能性材料の開発」、化学工学会第44回秋季大会、東北大学、2012年9月19-21日
 16. 丁 香美・大橋 秀伯・田卷 孝敬・山口 猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池用電解質に向けた三元系LDHのイオン伝導特性」、化学工学会第44回秋季大会、東北大学、2012年9月19-21日
 17. 張 涵・大橋 秀伯・田卷 孝敬・山口 猛央 (東京工業大学)、「細孔フィリング型アニオン交換膜の特性と発電時水移動の解析」、化学工学会第44回秋季大会、東北大学、2012年9月19-21日
 18. 長谷川 旭・庄子 良晃・福島 孝典・大橋 秀伯・田卷 孝敬・山口 猛央、「分子デザイン型機能性材料を利用した理想的OH⁻伝導チャンネルの探索」、第53回電池討論会、福岡、2012年11月14-16日
 19. 張 涵・大橋 秀伯・田卷 孝敬・山口 猛央 (東京工業大学)、「細孔フィリング電解質膜を用いた全固体型アルカリ燃料電池発電時における水移動と膜特性」、第53回電池討論会、福岡、2012年11月14-16日
 20. 山口 猛央 (東京工業大学)、「[研究賞受賞講演]燃料電池材料および燃料電池におけるシステム設計に関する研究」、化学工学会第78年会、大阪大学、2013年3月17-19日
 21. 宮西 将史・福島 孝典・山口 猛央 (東京工業大学)、「分子設計を用いたイオン伝導経路の精密制御とイオン伝導メカニズムの探索」、化学工学会第78年会、大阪大学、2013年3月17-19日
 22. 長谷川 旭・庄子 良晃・福島 孝典・大橋 秀伯・田卷 孝敬・山口 猛央 (東京工業大学)、「OH⁻伝導現象の理解へ向けた分子デザイン型電解質膜材料の開発」、化学工学会第78年会、大阪大学、2013年3月17-19日
 23. 宮西将史・福島孝典・山口猛央 (東京工業大学)、「自己組織化アニオン交換膜によるイオン伝導経路の精密制御と特性解析」、高分子討論会、金沢大学、2013年9月19-21日
 24. 庄子良晃・長谷川旭・宮西将史・福島 孝典・大橋 秀伯・田卷 孝敬・福島 孝典・山口 猛央 (東京工業大学)、「OH⁻伝導現象の理解に向けた分子デザイン型電解質材料の開発」、高分子討論会、金沢大学、2013年9月19-21日
 25. 宮西将史・福島孝典・山口猛央 (東京工業大学)、「自己組織化アニオン交換膜によるイオン伝導経路の精密制御と特性解析」、第54回電池討論会、大阪国際会議場、2013年10月7-9日
 26. 大橋秀伯・張涵・田卷孝敬・山口猛央 (東京工業大学)、「無機層状複水酸化物を電解質とした全固体アルカリ燃料電池用電極の開発」、第54回電池討論会、大阪国際会議場、2013年10月7-9日
 27. 宮西将史・福島孝典・山口猛央 (東京工業大学)、「分子設計によりイオン伝導経路が精密に制御された電解質膜の開発」、2013膜シンポジウム、京都府立医科大学、

2013年11月7-8日

28. 丁香美・大橋秀伯・山口猛央 (東京工業大学)、「細孔フィリング手法を用いた全固体アルカリ燃料電池用電解質膜の開発」、2013膜シンポジウム、京都府立医科大学、2013年11月7-8日
29. 宮西将史・福島孝典・山口猛央 (東京工業大学)、「自己組織化アニオン交換膜の合成とイオン伝導特性の解析」、化学工学会、岐阜大学、2014年3月18-20日
30. 宮西将史・Sailaja G.S.・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池に向けた高架橋型細孔フィリングアニオン交換膜の開発」、第63回高分子討論会、長崎大学、2014年9月24-26日
31. 山田祐介・田巻孝敬・山口猛央 (東京工業大学)、「アルカリ燃料電池用極低白金合金ナノ粒子触媒の開発」、化学工学会第46回秋季大会、九州大学、2014年9月17-19日
32. 井上智晴・石割文崇・宮西将史・福島孝典・山口猛央 (東京工業大学)、「マイクロ多孔性高分子(PIM)を基盤とした新規アニオン交換膜の開発」、化学工学会第46回秋季大会、九州大学、2014年9月17-19日
33. 山田祐介・田巻孝敬・黒木秀記・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ燃料電池カソード用極低白金合金ナノ粒子触媒の開発」、電気化学会第82回大会、横浜国立大学、2015年3月15-17日
34. 樋浦純矢・大柴雄平・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ燃料電池用膜-電極接合体における構造制御と発電特性の評価」、電気化学会第82回大会、横浜国立大学、2015年3月15-17日
35. 宮西将史・飯島敦・山口猛央 (東京工業大学)、「芳香族系アニオン交換膜のアルカリ劣化機構の解析」、第64回高分子討論会、東北大学、2015年9月15-17日

< 国際 >

1. Hyangmi Jung, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, and Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "The Affection of the Physical State of Water to the Properties of Anion Exchange Pore-Filling Membranes for Solid State Alkaline Fuel Cells", The Third International Forum on Education and Research Center for Energy Science, Okinawa, JAPAN, 9-13th December, 2010
2. Han Zhang, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, and Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "The System Design of Membrane-Electrode-Assembly for Solid State Alkaline Fuel Cells", The Third International Forum on Education and Research Center for Energy Science, Okinawa, JAPAN, 9-13th December, 2010
3. Hyangmi Jung, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Effect of water state on properties of anion exchange membranes for solid state alkaline fuel cells", International Congress on Membranes and Membrane Processes 2011, RAI Convention Centre, Amsterdam, The Netherlands, 23rd-29th July, 2011
4. Han Zhang, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Investigations of Water Movement and Performance of Solid State Alkaline Fuel Cells", The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan, 11st-16th September, 2011
5. Hyangmi Jung, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Influence of physical states of water on properties of anion exchange membranes for fuel cells", The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan, 11st-16th September, 2011.
7. Han Zhang, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki and Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "The Investigation of Water Movement and cell Performance of Solid State Alkaline Fuel Cells Based On the Pore filling Membrane", 2011 AIChE Annual Meeting, Minneapolis Convention Center, MN, USA, 16th-21st October, 2011.
8. Gopinathan M. Anilkumar, Peilin Zhang, Takeo Yamaguchi, Makiko Yokoyama, Masaaki Ito, Yasunori Ando (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), "Ionic Conductivity

- of Anionic Surfactant and Zwitter Ion Intercalated Hybrid Hydrotalcite”, 2012 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, Perth, WA Australia, 6th February, 2012.
9. Hyangmi Jung, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Improvement of properties of anion exchange membranes for fuel cell applications by controlling water state", XXIX EMS Summer School on Membranes, Nancy, France, July 10th-13th, 2012
 10. Han Zhang, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Direction and Management of Water Movement in Solid-State Alkaline Fuel Cell", The 5th International Forum on Multidisciplinary Education and Research for Energy Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, September 7th, 2012
 11. Hyangmi Jung, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Improvement of Properties of Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Applications by Controlling Water State", The 5th International Forum on Multidisciplinary Education and Research for Energy Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, September 7th, 2012
 12. Hyangmi Jung, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Improvement of Properties of Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Applications by Controlling Water State", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, Honolulu, Hawaii, October 7th-12th, 2012
 13. Takeo Yamaguchi, Han Zhang, Hyangmi Jung, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki (Tokyo Inst. Tech.), "Pore filling anion exchange membranes and membrane electrode assemblies for solid-state alkaline fuel cells", AIChE annual meeting, Pittsburgh, USA, November 1st, 2012
 14. Hyangmi Jung, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Improvement of anion exchange membrane properties for fuel cell applications by controlling physical state of water", The 9th SPSJ International Polymer Conference, Kobe, Japan, December 11th-14th, 2012
 15. Peilin Zhang, Keita Miyajima, Sumihito Sago, Gopinathan M. Anilkumar, Takeo Yamaguchi (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), "Organic-inorganic hybrid layered double hydroxides as anionic conducting electrolyte materials", 2nd Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences (SEES 2013), Singapore, February 25th-26th, 2013
 16. Takeo Yamaguchi, Han Zhang, Hyangmi Jung, Sailaja Gopalakri, Shoji Miyanishi, Hidenori Ohashi, Tkanori Tamaki (Tokyo Inst. Tech.), "Systematic material design for solid-state alkaline fuel cells using pore-filling anion exchange membranes", The 6th PBFC, International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, Ulm, Germany, June 6th, 2013
 17. Hidenori Ohashi, Hyanmi Jung, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Improvement of Performance and Thermal-Stability of Anion Exchange Membranes for Fuel Cell by Controlling Water State", The 8th Conference of Aseanian Membrane Society, China, July 16th-19th, 2013
 18. Peilin Zhang (Noritake Co. Ltd.), "Mg-Al Hybrid Lamellar Double Hydroxide and its Ionic Conductivity", International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, September 28th-30th, 2013
 19. Han Zhang, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Solid-state alkaline fuel cell electrode using layered double hydroxide as ion conductor", 227th ECS meeting, Sanfrancisco, USA, October 27th -November 1st, 2013
 20. Shoji Miyanishi, Takanori Fukushima, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Precise controlling of ion transporting pathway by using self-assembled anion exchange membrane", 12th ICFPAM, Awkland, Newzealand, December 8th -13th, 2013
 21. Peilin Zhang (Noritake Co. Ltd.), "Organic-inorganic hybrid anion conducting materials for alkaline fuel cell, Materials Challenges In Alternative & Renewable Energy", Clearwater, USA, February 17th-20th, 2014
 22. Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Electrolyte membranes for PEMFCs and solid

- alkaline fuel cells using self-assembly and pore-filling technologies”, 2014 AIChE Annual Meeting, Atlanta, USA, November 19th, 2014
23. Shoji Miyanishi, Akira Hasegawa, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Yoshiaki Shoji, Takanori Fukushima, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), “Synthesis and ion conduction behavior of molecularly designed anion exchange membrane”, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2014), Suzhou, China, July 20th-25th, 2014
 24. Peilin Zhang, G.M. Anilkumar, Keita Miyajima, Takeo Yamaguchi (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), “Development of Layered Double Hydroxide substrate for Porefilling Membrane”, 10th International Conference on Membranes and Membrane Process (ICOM2014), Suzhou, China, July 22nd-25th, 2014
 25. Shoji Miyanishi, G. S. Sailaja, Atsushi Iijima, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), “Synthesis and Characterization of Highly Cross-Linked Anion Exchange Pore-Filling Membrane for High Performance Solid-State Alkaline Fuel Cells”, 226th ECS meeting, Cancun, Mexico, October 5th-9th, 2014
 26. G.M. Anilkumar, Peilin Zhang, Keita Miyajima and Takeo Yamaguchi (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), “Layered Double Hydroxides-A Potential Candidate for Solid State Alkaline Fuel Cell (SAFC) Application”, International Symposium on Advanced Materials for Energy and Environment (AMEE2014), Tokyo Institute of Technology, Suzukakedai, Japan, Nov. 4th, 2014
 27. Yuhei Oshiba, Junnya Hiura, Yuto Suzuki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), “MEA with Thin Pore-Filling Anion Exchange Membrane and Water Transport Analysis in SAFC”, 228th ECS meeting, Phoenix, AZ, USA, October 11th-15th, 2015

③ ポスター発表 (国内会議 11 件、国際会議 7 件)

< 国内 >

1. 飯島敦・宮西将史・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池用アニオン交換膜の合成と劣化解析」、化学工学会第79年会、岐阜大学、2014年3月18-20日
2. 山田祐介・田巻孝敬・黒木秀記・山口猛央 (東京工業大学)、「酸洗浄法による全固体アルカリ燃料電池用極低白金合金ナノ粒子触媒の開発」、化学工学会第80年会、芝浦工業大学、2015年3月19-21日
3. 井上智晴・石割文崇・宮西将史・福島孝典・山口猛央 (東京工業大学)、「PIMを基盤とした全固体アルカリ燃料電池用アニオン交換膜の合成と性能評価」、化学工学会第80年会、芝浦工業大学、2015年3月19-21日
4. 樋浦純矢・大柴雄平・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ燃料電池の発電性能の向上に向けた膜-電極接合体の構造制御」、化学工学会第80年会、芝浦工業大学、2015年3月19-21日
5. 松山慶太郎・大橋秀伯・牛山浩・宮西将史・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体型アルカリ燃料電池用高耐久アニオン交換膜の探究」、日本膜学会第37年会、早稲田大学、2015年5月14-15日
6. 松山慶太郎・大橋秀伯・牛山浩・宮西将史・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ燃料電池用高耐久アニオン交換膜の設計」、分離技術会年会2015、明治大学、2015年5月29-30日
7. 鈴木悠人・大柴雄平・山口猛央 (東京工業大学)、「全固体アルカリ燃料電池におけるMEAの構造制御と性能解析」、化学工学会第47回秋季大会、北海道大学、2015年9月9-11日
8. 松山慶太郎・大橋秀伯・宮西将史・牛山浩・山口猛央 (東京工業大学)、「アルカリ燃料電池用高耐久アニオン交換膜に向けた計算科学的アプローチ」、化学工学会第47回秋季大会、北海道大学、2015年9月9-11日
9. 松山慶太郎・大橋秀伯・宮西将史・牛山浩・山口猛央 (東京工業大学)、「フロンティ

ア軌道論によるアルカリ燃料電池用高耐久アニオン交換膜の探究」、日本化学会秋季事業 第5回 CSJ化学フェスタ2015、タワーホール船堀、2015年10月11-15日

10. 松山慶太郎・大橋秀伯・宮西将史・牛山浩・山口猛央 (東京工業大学)、「アルカリ燃料電池用アニオン交換膜創製に向けた耐久性設計指針」、膜シンポジウム2015、神戸大学、2015年11月25-26日
11. 松山慶太郎・大橋秀伯・宮西将史・牛山浩・山口猛央 (東京工業大学)、「量子化学計算による燃料電池用アニオン交換膜の耐久性設計指針構築」、化学工学会第81年会、関西大学、2016年3月13-15日

< 国際 >

1. Peilin Zhang, Keita Miyajima, Sumihito Sago, Takeo Yamaguchi, Gopinathan M. Anilkumar (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), "Ion conductivity of organically modified layered double hydroxide for SAFC application", 6th International Fuel Cell Workshop 2012, Kofu, Japan, August 2nd-3rd, 2012
2. Han Zhang, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Direction and Management of Water Movement in Solid-State Alkaline Fuel Cells", 6th International Fuel Cell Workshop 2012, Kofu, Japan, August 2nd-3rd, 2012
3. Hyangmi Jung, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Improvement of properties of anion exchange membranes for fuel cell applications by controlling water state", 6th International Fuel Cell Workshop 2012, Kofu, Japan, August 2nd-3rd, 2012
4. Gopinathan M. Anilkumar, Peilin Zhang, Keita Miyajima, Takeo Yamaguchi (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), "Organically modified Mg-Al layered double hydroxide as an electrolyte material for solid state alkaline fuel cells (SAFC)", 5th Bangalore NANO, Bangalore, India, December 6th-7th 2012
5. Shoji Miyanishi, Takanori Fukushima, Takeo Yamaguchi, (Tokyo Inst. Tech.), "Synthesis and novel self-assembled anion exchange membrane and analysis of its property", The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2014), Suzhou, China, July 20th-25th, 2014
6. Hidenori Ohashi, Hyangmi Jung, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi (Tokyo Inst. Tech.), "Water state management of polyelectrolyte membranes in solid-state alkaline fuel cells", The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2014), Suzhou, China, July 20th-25th, 2014
7. G. M. Anilkumar, Peilin Zhang, G.S. Sailaja, Keita Miyajima, B.N. Nair, Takeo Yamaguchi (Noritake Co. Ltd., Tokyo Inst. Tech.), "Core-Sheath PVDF-LDH; Hybrid Substrates for Solid State Alkaline Fuel Cell (SAFC) Membrane Application", International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015 (ZMPC 2015), Sapporo, Japan, June 28th – July 2nd, 2015

(4)知財出願

①国内出願 (6件)

1. アルカリ電解質および該電解質を備えた燃料電池、張 沛霖、ジー エム アニルクマル、横山 真紀子、伊藤 雅章、安藤 泰典、株式会社ノリタケカンパニーリミテド、2011年12月8日、2011-269196
2. 複合炭素材料及びその製造方法、並びに電極触媒及びその製造方法、山口 猛央、カカデ バラチャンドラ、汪 海林、田巻 孝敬、大橋 秀伯、国立大学法人東京工業大学、財団法人神奈川科学技術アカデミー、2012年1月25日、2012-13314
3. 触媒－電解質複合体及びその製造方法、山口 猛央、カカデ バラチャンドラ、汪 海林、田巻 孝敬、大橋 秀伯、張 涵、国立大学法人東京工業大学、財団法人神奈川科学技術アカデミー、2012年3月30日、2012-81632
4. 陰イオン伝導材料およびその製造方法、張 沛霖、ジー エム アニルクマル、宮嶋 圭太、加藤 薫子、株式会社ノリタケカンパニーリミテド、2013年7月25日、

2013-155054

5. 有機無機ハイブリッド多孔質膜およびその製造方法、張 沛霖、ジー エム アニル クマル、宮嶋 圭太、猪子 展弘、株式会社ノリタケカンパニーリミテド、2013年8月30日、2013-180665
6. 白金合金粉末及びその製造方法、山口 猛央、田巻 孝敬、山田 祐介、国立大学法人東京工業大学、財団法人神奈川科学技術アカデミー、ノリタケカンパニーリミテド、2015年2月12日、特願2015-025219

②海外出願 (1 件)

1. アルカリ耐性多孔質膜開発及び無機 OH-イオン伝導体開発、張 沛霖、ジー エム アニルクマル、サイラジャ ゴパラクリシュナンチェチアル、山口 猛央、安藤 泰典、株式会社ノリタケカンパニーリミテド、国立大学法人東京工業大学、2014 年 10 月 3 日、2014-205277

(5)受賞・報道等

①受賞

1. The Third International Forum on Education and Research Center for Energy Science, Best Presentation Award, 丁 香美、2010年12月14日
2. 日本膜学会学生賞受賞、丁 香美、2012年5月9日
3. The 5th International Forum on Multidisciplinary Education and Research for Energy Science ベストプレゼンテーション賞、張 涵、2012年9月7日
4. 化学工学会第44回秋季大会 学生優秀発表賞受賞、長谷川 旭、2012年9月21日
- *5. 平成24年度化学工学会研究賞・實吉雅郎記念賞、山口 猛央「燃料電池材料および燃料電池におけるシステム設計に関する研究」、2013年3月18日
6. 化学工学会第80年会学生賞(特別賞)、山田 祐介、2015年3月20日
7. 化学工学会第80年会学生賞(金賞)、樋浦 純矢、2015年3月21日
8. 分離技術会年会2015学生賞、松山 慶太朗、2015年5月30日
9. 第5回 CSJ化学フェスタ2015 優秀ポスター発表賞、松山 慶太朗、2015年10月15日
10. 膜シンポジウム2015 学生賞、松山 慶太朗、2015年11月25日
11. 化学工学会第81年会学生賞(優秀学生賞)、松山 慶太朗、2015年3月14日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

- ・日経産業新聞 2015 年 1 月 9 日 10 面「東工大、燃料電池、水素以外も利用、車向け、耐アルカリ電解質膜開発」
- ・日経産業新聞 2015 年 1 月 9 日 10 面「東工大、燃料電池、水素以外も利用—白金不要で仕様の幅広く」
- ・日本経済新聞 2012 年 11 月 16 日 16 面「自宅が発電所になる時代 ～燃料電池による高効率発電を目指して～」
- ・日経産業新聞 2012 年 7 月 3 日 10 面「フロンティア知恵を絞る 資源に配慮し材料開発」

③その他

特になし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- ・本研究で得られた有機アニオン伝導性電解質の細孔フィリング膜技術について、民間企業1社(守秘義務有り)と共同研究を展開している。
- ・本研究の無機材料開発は、ノリタケカンパニーリミテドの参画を得て実施している。

②社会還元的な展開活動

・本研究で得られた成果については、国内・外の招待講演(§4 (3) ①や§5.1参照)において、広く周知している。

§5 研究期間中の活動

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2011年4月 27日	大学での講演: “Pore-Filling Electrolyte Membranes and Interface Proton Transfer Technologies for Next Generation PEFCs”	Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Korea	100人	研究内容に関して講演 (山口猛央)
2012年10 月12日	四大学連合文化講演会 での講演: “「自宅が発電所になる時代~燃料電池による高効率発電を目指して~”	東京工業大学70周年記念講堂	200人	研究内容に関して講演 (山口猛央)
2012年10 月24日	大学での講演(東工大の最先端研究): “大型発電所はもういらない? ~家庭や車で燃料電池発電~”	東京工業大学	200人	研究内容に関して講演 (山口猛央)
2012年10 月26日	大学での講演: “Bio-system inspired membranes and membranes for PEMFC”	Clarkson University, Potsdam, USA	50人	研究内容に関して講演 (山口猛央)
2012年12 月10日	研究機関での講演: “Advanced Materials for Fuel Cell Application”	National Institute for Interdisciplinary Science & Technology, India	50人	研究内容に関して講演 (G. M. Anilkumar)
2013年8月 19日	大学での講演: “Design of polymer electrolyte membranes utilizing interfaces with high-density acids”	Hanyang University, Seoul, Korea	80人	研究内容に関して講演 (山口猛央)
2014年11 月4日	International Symposium on Advanced Material for Energy & Environment-2014	東京工業大学	30人	相互研究理解のための国際ワークショップ
2014年11 月21日	大学での講演: “Systematic material design and development for Fuel Cells”	University of Colorado, Boulder, USA	80人	研究内容に関して講演 (山口猛央)
2015年2月 3日	International Symposium on Advanced Material for Energy & Environment-2015	東京工業大学	30人	相互研究理解のための国際ワークショップ

§6 最後に

本課題では、固体アルカリ燃料電池用電解質膜の開発基盤構築を目的として研究を進めた。開発基盤の構築に成功し、ほぼ、当初の目的は達成できた。さらに、基盤を用いた新しい電解質膜開発と水素燃料を用いた MEA の設計を目的としたモデリング構築にも成功した。

またチームとして、企業であるノリタケ社と組むことにより、実用性を考慮した研究開発ができたと自負している。

さらに、インドの燃料電池研究者との交流により、触媒に関する新しい材料開発の知識を交換することもできた。将来の実用化には、国際的な枠組みも重要となるため、研究萌芽期のインドにも共同研究の拠点を作ることができたことは大きいと考えている。



International Symposium on Advanced Material for Energy & Environment-2014 での集合写真